

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Maurice VIARD

Maitre-Assistant

SUJET :

**Propriétés électriques, magnétiques
et effet Hall des lames minces de nickel-phosphore**

Soutenue publiquement le 1^{er} Février 1974, devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président	M. J. BOLFA
	M. A. HERPIN
Invités	M. A. COLOMBANI
	M. A. MICHEL
	M. W. CAGAN
Rapporteur	M. J. FLECHON

LOUDART & CLÉMENT
RELIEURS

11, Rue Sainte-Anne, 11
Tél. 52.80.09 - NANCY

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Maurice VIARD

Maitre-Assistant

SUJET :

**Propriétés électriques, magnétiques
et effet Hall des lames minces de nickel-phosphore**

Soutenue publiquement le 1^{er} Février 1974, devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

<i>Président</i>	:	M. J. BOLFA M. A. HERPIN
<i>Invités</i>	:	M. A. COLOMBANI M. A. MICHEL M. W. CAGAN
<i>Rapporteur</i>	:	M. J. FLECHON

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

par

Maurice VIARD

né le 10/05/1905 à Nancy

1931

Propriétés électriques, magnétiques
et effet Hall des lames minces de nickel-phosphore



Document communiqué par le Service des Archives de l'Université de Leiden

Reçu le 10/05/1931
N° 1000
N° 1000
N° 1000
N° 1000
N° 1000

AVANT PROPOS

Le travail présenté dans cette thèse, a été réalisé au Laboratoire de dépôts métalliques de l'Université de NANCY I, sous la direction de Monsieur le Professeur FLECHON, à qui j'exprime mon respect et ma gratitude pour sa constante disponibilité et pour tous les conseils qu'il m'a prodigués.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Monsieur le Professeur J. BOLFA qui a accepté de juger ce travail et qui nous fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

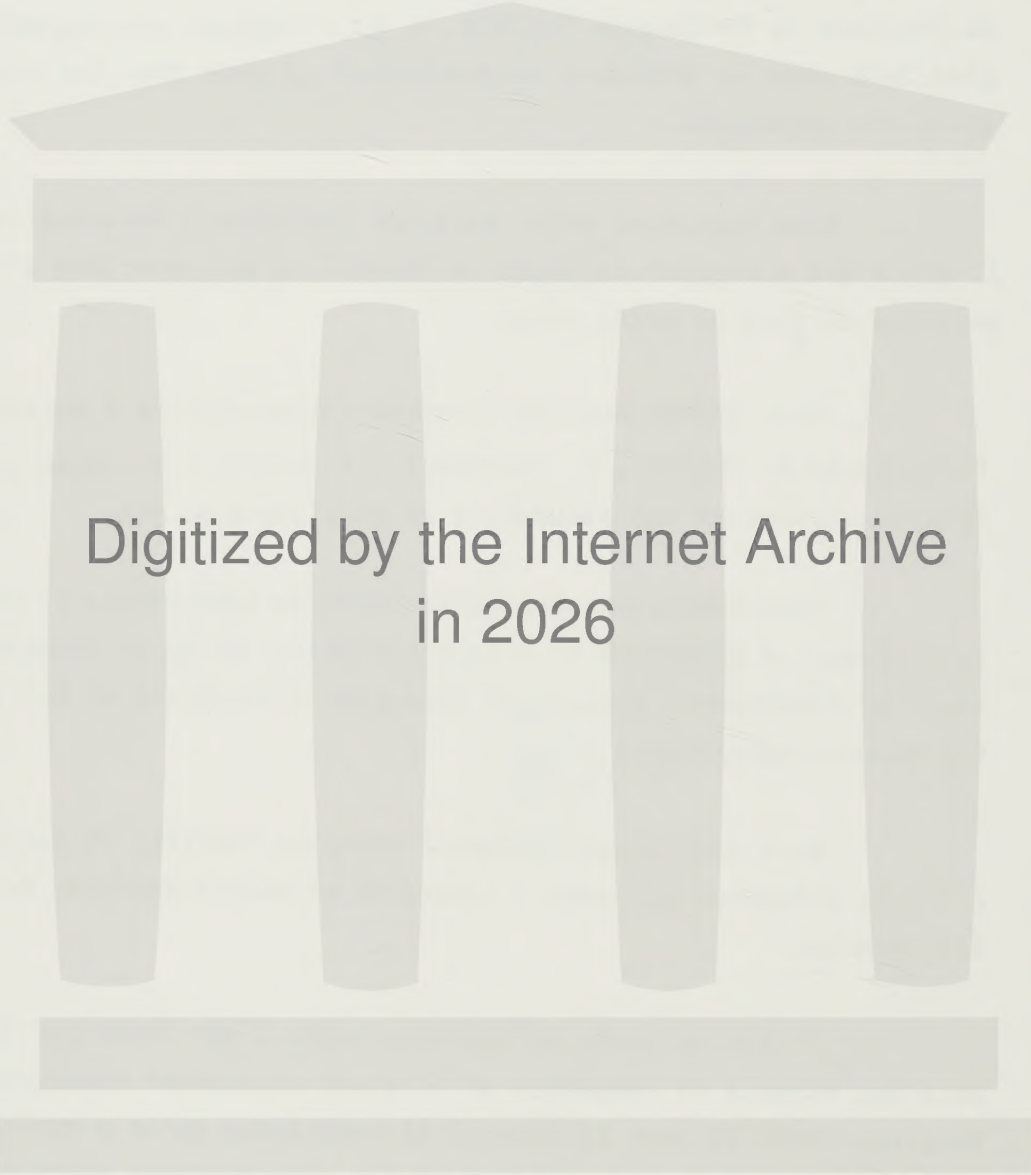
Nous sommes particulièrement reconnaissants à Messieurs les Professeurs A. HERPIN ; A. COLOMBANI ; A. MICHEL ; W. CAGAN qui ont accepté d'examiner nos travaux et de participer au jury.

Nous remercions Messieurs CAGAN du Laboratoire de Magnétisme de Bellevue et SCHWALLER de l'Institut Pierre WEISS de Strasbourg, qui nous ont aimablement accueillis dans leur laboratoire et ont effectué les mesures magnétiques.

Nous remercions également Monsieur VERDIER, Professeur à l'I.U.T. d'Angers, qui nous a conseillé et aidé à réaliser le montage électronique.

J'exprime toute ma reconnaissance à mes camarades de travail pour les marques de sympathie qu'il m'ont si souvent témoignées et à Monsieur CHAROTTE pour le soin et la compétence qu'il a apportés à la réalisation technique du montage et des reproductions photographiques.

Nous associons à nos remerciements Madame VIRIOT qui a assumé avec rapidité et soin la dactylographie de ce mémoire et Madame CLASQUIN qui en a assuré l'impression.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547402_0003

INTRODUCTION

Depuis dix ans, les alliages d'un métal de transition (Fe, Co, Ni) avec le phosphore, sont l'objet de nombreuses investigations.

Ces matériaux peuvent être préparés à l'état amorphe à partir de méthodes variées et sous différentes formes :

- . Couches de plusieurs milliers d'angströms déposées par évaporation sous vide, sur des supports maintenus à la température de l'azote liquide [1] à [3] .
- . Lamelles de quelques microns, obtenues par trempe ultra-rapide à partir de l'état liquide jusqu'à la température ordinaire [4] .
- . Dépôts électrolytiques sur support métallique (Cu) [5] , [6] .
- . Films obtenus sur substrat de verre ou mylar par oxydo-réduction [7] à [9] .

Non traités thermiquement, ils ne présentent qu'un ordre local et possèdent des propriétés ferromagnétiques. Un apport convenable de chaleur, les transforme en une solution stable comportant en général, deux phases cristallisées.

Les lames de nickel phosphore que nous étudierons ont été préparées par oxydo-réduction.

Un certain nombre de propriétés de cet alliage ont déjà reçu des applications industrielles :

- . Sa dureté est mise à profit dans le nickelage [10] ,
[11] , [12] .
- . Des résistances sont réalisées industriellement [13].
- . Ses propriétés magnétiques permettent la fabrication
d'éléments de mémoire et de bandes magnétiques [14] à
[18] .

Ces considérations, nous ont conduit à étudier expérimentalement l'effet Hall de films de nickel phosphore. Afin d'interpréter les résultats obtenus, nous avons examiné en outre leurs comportements électrique (résistivité) et magnétique (aimantation).

De ces informations, nous pouvons, à priori tirer quelques conclusions permettant de définir le rôle de l'élément dissous dans le nickel.

Notre travail comprend quatre parties

I.- Phénoménologie de l'effet Hall.

II.- Techniques expérimentales

III.- Etudes cristallographique - magnétique - électrique -

IV.- Effet Hall, résultats expérimentaux et interprétations.

CHAPITRE I

PHENOMENOLOGIE DE L'EFFET HALL

I.- EFFET HALL DANS LES METAUX NON FERROMAGNETIQUES

A - Aspect théorique.

L'espace étant rapporté à un trièdre orthonormé $ox_1x_2x_3$ de vecteurs directeurs $\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3$, Meixner [19] [20] et Kohler [21] ont établi les équations qui décrivent les phénomènes électriques, thermiques et thermoélectriques dans un milieu conducteur anisotrope quelconque :

$$\left. \begin{aligned} E_i &= \rho_{ik}(B) \cdot j_k + \epsilon_{ik}(B) \cdot G_k + \frac{1}{e} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial x_i} \\ q_i &= -\pi_{ik}(B) \cdot j_k + \lambda_{ik}(B) \cdot G_k + \frac{\xi}{e} \cdot j_i \\ \rho_{ik}(B) &= \rho_{ki}(-B) \\ \lambda_{ik}(B) &= \lambda_{ki}(-B) \\ T \cdot \epsilon_{ik}(B) &= \pi_{ik}(-B) \end{aligned} \right\} \quad (I.1)$$

B = induction magnétique

E_i = vecteur champ électrique (des équations de Maxwell)

$G_i = -\frac{\partial T}{\partial x_i}$ vecteur gradient de température

j_i = vecteur densité de courant électrique

q_i = vecteur densité de courant calorifique

e = charge de l'électron (grandeur négative)

ρ_{ik} = tenseur de résistivité électrique isotherme

λ_{ik} = tenseur de conductivité calorifique en l'absence de courant électrique

ϵ_{ik} = tenseur de pouvoir thermoélectrique intrinsèque.

π_{ik} = tenseur de Peltier

ξ = potentiel chimique des électrons, fonction de l'état du milieu.

Les indices répétés, sous entendent une sommation de 1 à 3.

Les tenseurs ont en général 9 composantes indépendantes. Dans un milieu isotrope, le tableau de ces dernières ne comporte que des termes diagonaux égaux entre eux. Appliquons un champ d'induction magnétique, d'après Kohler, le milieu acquiert une anisotropie qui doit avoir la symétrie de ce vecteur axial ; les tenseurs n'ont plus que trois composantes indépendantes. Ils possèdent donc des termes semblables à celui de la résistivité, soit en choisissant $\vec{Ox}_3$ comme directions du champ $\vec{B}$.

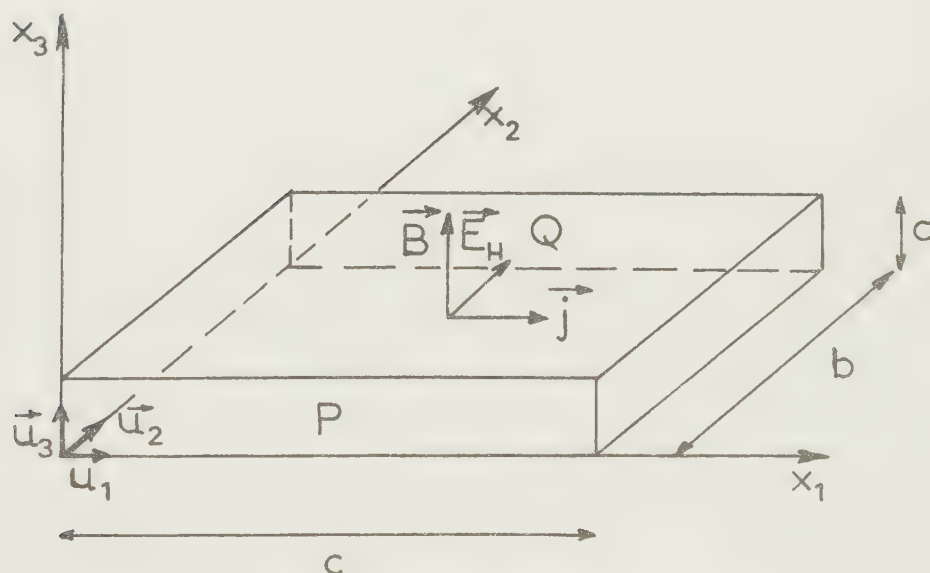
$$\begin{vmatrix} \rho_{11} & -\rho_{21} & 0 \\ \rho_{21} & \rho_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{33} \end{vmatrix} \quad (I.2)$$

Les équations (I.1) s'écrivent :

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \rho_{11} \cdot j_1 - \rho_{21} \cdot j_2 + \epsilon_{11} \cdot G_1 - \epsilon_{21} \cdot G_2 + \frac{1}{e} \frac{\partial \xi}{\partial x_1} \\ E_2 &= \rho_{21} \cdot j_1 + \rho_{11} \cdot j_2 + \epsilon_{21} \cdot G_1 + \epsilon_{11} \cdot G_2 + \frac{1}{e} \frac{\partial \xi}{\partial x_2} \\ E_3 &= \rho_{33} \cdot j_3 + \epsilon_{33} \cdot G_3 + \frac{1}{e} \frac{\partial \xi}{\partial x_3} \\ q_1 &= -\pi_{11} \cdot j_1 + \pi_{21} \cdot j_2 + \lambda_{11} \cdot G_1 - \lambda_{21} \cdot G_2 + \frac{\xi}{e} \cdot j_1 \\ q_2 &= -\pi_{21} \cdot j_1 - \pi_{11} \cdot j_2 + \lambda_{21} \cdot G_1 + \lambda_{11} \cdot G_2 + \frac{\xi}{e} \cdot j_2 \\ q_3 &= -\pi_{33} \cdot j_3 + \lambda_{33} \cdot G_3 + \frac{\xi}{e} \cdot j_3 \end{aligned} \right\} \quad (I.3)$$

Chaque composante tensorielle caractérise un effet galvanomagnétique ou thermogalvanomagnétique. On peut, en principe, mesurer chacun d'eux indépendamment des autres, en imposant aux courants $\vec{j}$ et $\vec{q}$, aux gradients $\vec{G}$ et $\vec{E}$ et à l'induction $\vec{B}$, des directions et des valeurs convenables [22] .

Pour mesurer l'effet Hall, on donne généralement à l'échantillon la forme d'une plaque rectangulaire (longueur c , largeur b , épaisseur a) très longue vis à vis de ses autres dimensions et disposée normalement à l'induction B , fig. (I.1).



- Figure (I.1) -

Supposons le matériau homogène et les conditions isothermes réalisées ; $G = 0$, la fonction ξ est alors constante [23] , les trois premières équations de (I.3) deviennent :

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \rho_{11} \cdot j_1 - \rho_{21} \cdot j_2 = \rho_{\perp} \cdot j_1 - \rho_H \cdot j_2 \\ E_2 &= \rho_{21} \cdot j_1 + \rho_{11} \cdot j_2 = \rho_H \cdot j_1 + \rho_{\perp} \cdot j_2 \\ E_3 &= \rho_{33} \cdot j_3 = \rho_{||} \cdot j_3 \end{aligned} \right\} \quad (I.4)$$

en utilisant les notations usuelles :

$\rho_{11} = \rho_{\perp}$ résistivité isotherme pour un champ magnétique perpendiculaire au courant.

$\rho_{33} = \rho_{||}$ résistivité isotherme pour un champ magnétique parallèle au courant

$\rho_{21} = \rho_H$ résistivité isotherme de Hall.

Si nous adoptons des conditions expérimentales qui imposent au courant d'être parallèle aux bords de l'échantillon ($j_1 = j$, $j_2 = j_3 = 0$), les relations se simplifient encore :

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \rho_{\perp} \cdot j \\ E_2 &= \rho_H \cdot j \end{aligned} \right\} \quad (1.5)$$

En l'absence de champ B appliqué, $E_1 = \rho_{\perp} j$, $E_2 = 0$, nous retrouvons la loi d'Ohm. La présence d'une induction magnétique entraîne l'apparition d'une composante E_2 du champ électrique qui est la manifestation de l'effet Hall. $E_2 = E_H =$ champ électrique de Hall.

Entre les faces latérales du conducteur apparaît donc une tension $V_H =$ tension de Hall.

$$V_H = E_H \cdot b = \rho_H \cdot j \cdot b = \rho_H \cdot \frac{I}{a} \quad (1.6.)$$

I étant l'intensité totale du courant qui traverse l'échantillon. Cette force électromotrice fut mesurée pour la première fois par Hall en 1879.

La résistivité de Hall ρ_H , rapport entre la composante E_2 du champ électrique perpendiculaire au courant et la densité de courant électrique, est directement accessible à l'expérience.

Si l'on représente ρ_H en fonction de l'induction B, on constate que, dans la limite où ce champ n'est pas très grand, ρ_H est une

fonction linéaire de B dans les métaux non ferromagnétiques.

$$\rho_H = R_H \cdot B \quad (I.7)$$

R_H est le coefficient de Hall isotherme, c'est une caractéristique du métal étudié que la théorie rattache directement au nombre de porteurs libres.

B - Coefficient de Hall isotherme.

Dans le métal, nous pouvons envisager deux types de porteurs participant à la conduction. Les uns de charge $q_e = -e$ (électrons) en nombre n_e par unité de volume, animés de la vitesse moyenne de translation $\vec{v}_e$ dans le champ $\vec{E}$ et de mobilité μ_e ($\vec{v}_e = \mu_e \vec{E}$), les autres de charges $q_t = +e$ (trous) en nombre n_t , animés de la vitesse moyenne de translation $\vec{v}_t$ et de mobilité μ_t .

Dans ces conditions, et en l'absence de B, la densité de courant a pour expression :

$$\vec{j} = n_e \cdot q_e \cdot \vec{v}_e + n_t \cdot q_t \cdot \vec{v}_t = \sigma \vec{E} \quad (I.8)$$

avec $\sigma = \text{conductivité totale} = n_e \cdot q_e \cdot \mu_e + n_t \cdot q_t \cdot \mu_t$

$$= \sigma_e + \sigma_t,$$

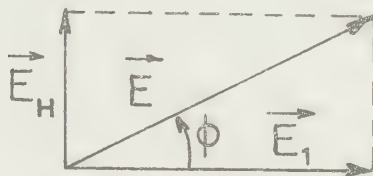
$\vec{j}$, $\vec{v}_e$, $\vec{v}_t$, $\vec{E}$ portés par l'axe ox_1 .

En présence d'un champ d'induction, les porteurs sont soumis à une force magnétique F_m :

$$\vec{F}_m = \vec{j} \wedge \vec{B} = (n_e \cdot q_e \cdot \vec{v}_e + n_t \cdot q_t \cdot \vec{v}_t) \wedge \vec{B} \quad (I.9)$$

les entraînant sur les faces latérales du conducteur. On observe alors une répartition de charges négatives sur un bord, positives sur l'autre, cette dissymétrie est à l'origine du champ électrique de

Hall $\vec{E}_H = \vec{E}_2$. Dans le plan de l'échantillon, le champ électrique total forme un angle ϕ avec la direction initiale, tel que :



$$\vec{E} = E_1 \vec{u}_1 + E_2 \vec{u}_2 \quad ; \quad \operatorname{tg} \phi = \frac{E_H}{E} = \frac{\rho_H}{\rho_L} \quad (\text{I.10})$$

La vitesse d'une charge q quelconque de masse m s'exprime par la relation

$$\left. \begin{aligned} m \frac{d\vec{v}}{dt} &= q (\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) \\ \text{soit} \quad \frac{d\vec{j}}{dt} &= \frac{nq^2}{m} (\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.11})$$

Appliquons l'équation (I.11) à chacun des porteurs q_e et q_t , intégrons respectivement sur les intervalles $[0 - \tau_e]$, $[0 - \tau_p]$, τ = temps de relaxation, et projetons sur l'axe $\vec{ox}_2$. Nous obtenons les expressions des densités de courant transversales $\vec{j}_{e2}$, $\vec{j}_{t2}$ et de la densité totale $\vec{j}_2 = \vec{j}_{e2} + \vec{j}_{t2}$

$$\left\{ \begin{aligned} \vec{j}_{e2} &= n_e \cdot q_e \cdot \mu_e (\vec{E}_H + \vec{v}_e \wedge \vec{B}) \\ \vec{j}_{t2} &= n_t \cdot q_t \cdot \mu_t (\vec{E}_H + \vec{v}_t \wedge \vec{B}) \\ \vec{j}_2 &= \vec{E}_H (n_e \cdot q_e \cdot \mu_e + n_t \cdot q_t \cdot \mu_t) + (n_e \cdot q_e \cdot \mu_e \cdot \vec{v}_e + n_t \cdot q_t \cdot \mu_t \cdot \vec{v}_t) \wedge \vec{B} \end{aligned} \right. \quad (\text{I.12})$$

La mesure de V_H s'effectuant par opposition, la source ne débite pas, $\vec{j}_2 = 0$

$$\left. \begin{aligned} \vec{E}_H &= \frac{(n_e \cdot q_e \cdot \mu_e^2 + n_t \cdot q_t \cdot \mu_t^2) \vec{E} \wedge \vec{B}}{n_e \cdot q_e \cdot \mu_e + n_t \cdot q_t \cdot \mu_t} = - \frac{(n_e \cdot q_e \cdot \mu_e^2 + n_t \cdot q_t \cdot \mu_t^2) \vec{j} \wedge \vec{B}}{(n_e \cdot q_e \cdot \mu_e + n_t \cdot q_t \cdot \mu_t)^2} \\ \vec{E}_H &= - R_H \cdot \vec{j} \wedge \vec{B} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.13})$$

Compte tenu des conductivités partielles σ_e et σ_t (I.8) nous pouvons extraire la valeur R_H des deux dernières équations :

$$R_H = -\frac{1}{N \cdot e} \left[\frac{1}{n_e^*} \left(\frac{\sigma_e}{\sigma} \right)^2 - \frac{1}{n_t^*} \left(\frac{\sigma_t}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (I.14)$$

N = nombre d'atomes par unité de volume, n^* = nombre de porteurs libre par atome

Lorsque les porteurs majoritaires sont des électrons, la différence de potentiel $V_P - V_Q$ entre les faces latérales de la plaque

$$V_P - V_Q = \int_P^Q \vec{E} \cdot d\vec{l} = - R_H \int_P^Q (\vec{j} \wedge \vec{B}) \cdot d\vec{x}_2 \cdot \vec{u}_2 = R_H \cdot j \cdot B \cdot b. \text{ montre que } R_H \text{ est négatif.}$$

Dans sa "théorie sur les effets galvanomagnétiques dans les métaux", Sondheimer [24] résout l'équation de transport de Boltzmann dans l'hypothèse d'un modèle à deux bandes de conduction, il aboutit à la relation

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{\frac{\sigma_e^2}{n_e} - \frac{\sigma_t^2}{n_t} + \frac{B^2}{e^2} \frac{\sigma_e^2 \sigma_t^2}{n_e^2 - n_t^2}}{(\sigma_e + \sigma_t)^2 + \frac{B^2}{e^2} \sigma_e^2 \cdot \sigma_t^2 \cdot \frac{(n_e - n_t)^2}{n_e^2 \cdot n_t^2}} \quad (I.15)$$

Deux cas sont à considérer

a - $n_e \neq n_t$ et pour des champs faibles, R_H se réduit à (I.14).

Aux champs forts, on obtient

$$R_H = \frac{1}{e(n_e - n_t)} \quad (I.16)$$

$$b - n_e = n_t = n$$

Dans ce cas, quelque soit B , le coefficient de Hall est donné par :

$$R_H = \frac{1}{n_e} \cdot \frac{\sigma_e - \sigma_t}{\sigma_e + \sigma_t} \quad (I.17)$$

Remarquons que les expressions de R_H envisagées sont toutes

indépendantes de B. D'autre part, nous verrons dans la suite, que l'effet Hall des corps ferromagnétiques fait apparaître une constante R_0 jouant le rôle de R_H dans le cas des métaux non ferromagnétiques.

Le modèle à deux bandes de conduction pourrait alors très bien s'appliquer aux métaux de transition en considérant séparément les électrons de la bande s et les trous de la bande d.

II.- EFFET HALL DES FERROMAGNETIQUES

A - Champ électrique de Hall et tension de Hall spontanés

A l'intérieur d'un échantillon ferromagnétique, l'induction $\vec{B}$ liée au champ magnétique $\vec{H}$ et à l'aimantation $\vec{J}$ par la relation :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{J}) \quad (1) \quad (I.18)$$

n'est jamais nulle. Par suite, pour chaque domaine aimanté à saturation dans la direction $\vec{n}$, le champ électrique prend une expression formellement identique à celle d'un échantillon monocristallin non ferromagnétique (I.4)

$$\vec{E}_i = \rho_{ik} (\vec{n}) \cdot \vec{J}_k \quad (I.19)$$

Explicitons (I.4) :

$$\left. \begin{aligned} \vec{E} &= \rho_{\perp} \cdot j_1 \cdot \vec{u}_1 - \rho_H \cdot j_2 \cdot \vec{u}_1 + \rho_H \cdot j_1 \cdot \vec{u}_2 + \rho_{\perp} \cdot j_2 \cdot \vec{u}_2 + \rho_{\parallel} \cdot j_3 \cdot \vec{u}_3 \\ \vec{J} &= j_1 \cdot \vec{u}_1 + j_2 \cdot \vec{u}_2 + j_3 \cdot \vec{u}_3 \end{aligned} \right\} \quad (I.20)$$

Ajoutons $(+ j_3 - j_3) \cdot \rho_{\perp} \cdot \vec{u}_3$ et remarquons que $j_3 = \vec{J} \cdot \vec{n}$, nous obtenons l'expression de $\vec{E}$ dans un domaine ferromagnétique isotrope :

$$\vec{E} = \rho_{\perp s} \cdot \vec{J} + (\rho_{\parallel s} - \rho_{\perp s}) (\vec{J} \cdot \vec{n}) \cdot \vec{n} + \rho_{H_s} \cdot \vec{n} \wedge \vec{J} \quad (I.21)$$

(1) Dans ce travail, nous utilisons le Système International

L'indice s , rappelle qu'il s'agit de résistivités spontanées.

Si on considère un échantillon ayant la forme d'une plaque rectangulaire (Fig. 1), le courant électrique parallèle à ox_1 , passe à travers un grand nombre de domaines aimantés à chaque instant à saturation. A l'intérieur de chacun d'eux, le champ E_2 dans la direction ox_2 sera :

$$E_2 = (\rho_{\parallel s} - \rho_{\perp s}) u_1 \cdot u_2 \cdot j_1 + \rho_H \cdot u_3 \cdot j_1 \quad (I.22)$$

Les phénomènes macroscopiques étant seuls facilement observables, il s'en suit, que la valeur moyenne $\langle E_2 \rangle$, prise sur l'ensemble des domaines de l'échantillon, sera à l'origine de la différence de potentiel entre les faces parallèles à x_1 ox_3 :

$$\langle E_2 \rangle = (\rho_{\parallel s} - \rho_{\perp s}) \langle u_1 \cdot u_2 \rangle \cdot j_1 + \rho_{H_s} \cdot \langle u_3 \rangle \cdot j_1 \quad (I.23)$$

En l'absence de champ appliqué, $\vec{n}$ prend toutes les orientations possibles à l'intérieur de la lame et les valeurs moyennes de ses cosinus directeurs sont nulles :

$$\langle u_1 \cdot u_2 \rangle = \langle u_3 \rangle = 0$$

il n'y a pas d'effet Hall observable.

En présence d'une induction B , en général, $\langle u_1 \cdot u_2 \rangle$ et $\langle u_3 \rangle$ sont différents de zéro, mais seul, le dernier terme du deuxième membre de (I.23) correspondant à l'effet Hall proprement dit, est prépondérant [23] [25]. Il est dû à la composante de l'aimantation perpendiculaire à la fois au courant j_1 et au champ électrique induit E_2 .

Les relations (I.21) et (I.22) mettent en évidence la différence existant entre un métal dit normal et un ferromagnétique. Dans ce dernier cas, le champ $\vec{E}_2$ donc la tension V_H existent indépendamment de

tout champ $\vec{B}$ appliqué. Ainsi que l'a signalé Perrier [26] chaque domaine est le siège d'un effet Hall spontané (et d'autres effets magnéto-galvaniques spontanés). Le rôle du champ extérieur est de rendre les phénomènes observables (aimantation, force électromotrice de Hall).

B - Effet aimantation - Effet champ.

Si l'échantillon possède une aimantation macroscopique J selon l'axe ox_3 , elle représente la valeur moyenne des projections sur cet axe, de l'aimantation à saturation $\vec{m}_s$ de chaque domaine. Pour une convenance de calcul, cette moyenne peut être calculée selon l'axe ox_2 :

$$J = \frac{1}{b} \int_0^b \vec{m}_s \cdot \vec{u}_3 \cdot dx \quad (I.24)$$

J est supposée uniforme dans toute plaque, en ce sens qu'elle a la même valeur moyenne sur des volumes dont les dimensions sont petites par rapport aux dimensions du bloc, mais grandes vis à vis de celles des domaines [27] .

Comme nous venons de la voir, le champ $\vec{E}_2$ s'écrit à l'intérieur de l'un d'entre eux :

$$\vec{E}_2 = \rho_{H_s} \cdot \vec{n} \wedge \vec{j}$$

ρ_{H_s} étant proportionnel à B (tout au moins aux champs faibles) (I.7) et compte tenu du fait qu'à l'intérieur d'un domaine $\vec{B} = \mu_o \cdot \vec{m}_s$, μ_o = permittivité du vide

$$\rho_{H_s} = \mu_o \cdot R_1 \cdot m_s \quad ; \quad \vec{E}_2 = \mu_o \cdot R_1 \cdot \vec{m}_s \wedge \vec{j} \quad (I.25)$$

La valeur moyenne de $\vec{E}_2$ sur ox_2 est donnée par :

$$\langle E_2 \rangle = E_H = \frac{1}{b} \int_0^b \mu_o \cdot R_1 \cdot (\vec{m}_s \wedge \vec{j}) \cdot \vec{u}_2 \cdot dx_2 = \frac{\mu_o \cdot R_1}{b} \int_0^b j_1 \cdot \vec{u}_3 \cdot \vec{m}_s \cdot dx_2$$

avec $(\vec{m}_s \wedge \vec{j}) \cdot \vec{u}_2 = j_1 (\vec{u}_1 \wedge \vec{u}_2) \cdot \vec{m}_s = j_1 \cdot \vec{u}_3 \cdot \vec{m}_s$

En remplaçant J par sa valeur (I.24).

$$E_H = \mu_0 \cdot R_1 \cdot j_1 \cdot J \quad ; \quad \rho_H = \frac{E_H}{j_1} = \mu_0 \cdot R_1 \cdot J \quad (I.26)$$

Dans ces conditions, bien que la tension V_H ait une amplitude et une direction différentes pour chaque domaine, l'effet macroscopique résultant est proportionnel à l'aimantation, de plus, R_1 macroscopique est le même que pour chaque élément.

R_1 est appelé coefficient de Hall aimantation de l'échantillon ou encore, constante de Hall extraordinaire.

Les effets définis ci-dessus étant spontanés, lorsque la plaque est placée dans une induction B grande, l'effet dû à J devient faible (tous les moments sont parallèles entre eux $J \neq J_s$), il y a lieu alors de tenir compte de la contribution apportée par le champ. Par analogie avec $\rho_H = R_H \cdot B$ des métaux usuels, Pugh [28], donne à cette contribution la valeur $\mu_0 \cdot R_0 \cdot H_i$ et propose la relation empirique

$$\rho_H = \mu_0 (R_0 \cdot H_i + R_1 \cdot J) \quad (I.27)$$

pour décrire le phénomène de Hall dans un matériau ferromagnétique. H_i est la composante du champ magnétique parallèle à l'axe ox_3 à l'intérieur de l'échantillon. J l'aimantation globale dans cette même direction.

Si l'on admet que R_0 et R_1 sont des constantes pour un échantillon donné et à une température donnée, l'équation précédente rend fort bien compte des résultats expérimentaux.

R_0 est appelée coefficient de Hall "champ" ou encore, constante de Hall ordinaire.

Cette dernière dénomination suggérant que la constante a la même signification que dans un métal non ferromagnétique.

C - Résistivité de Hall d'un échantillon monodomaine.

Désignons respectivement par $\vec{B}_i$, $\vec{H}_i$, $\vec{J}_s$, le champ d'induction, le champ magnétique et l'aimantation à l'intérieur de l'échantillon, $\vec{B}_o$, $\vec{H}_o$ leur valeur à l'extérieur.

En chaque point nous avons :

$$\vec{B}_i = \mu_o (\vec{H}_i + \vec{J}_s) \quad (I.28)$$

$$\vec{B}_o = \mu_o \vec{H}_o \quad (I.29)$$

$\vec{B}_o$ appliqué selon ox_3 .

La composante normale de l'induction étant continue

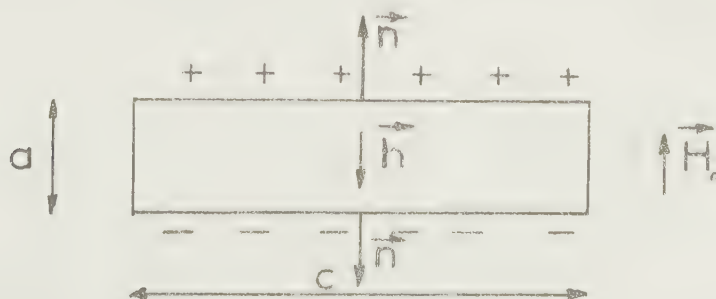
$$\vec{B}_i \cdot \vec{n} = \vec{B}_o \cdot \vec{n} \quad (I.30)$$

$\vec{n}$ étant le vecteur unitaire porté par la normale à l'échantillon et dirigé vers l'extérieur.

En chaque point intérieur :

$$\vec{H}_i = \vec{H}_o + \vec{h}_d \quad (I.31)$$

$\vec{h}_d$ = champ démagnétisant créé par les charges magnétiques fictives qui apparaissent sur les faces de la lame avec une densité $\vec{J}_s \cdot \vec{n}$



Si $J = \vec{J}_s \cdot \vec{u}_3$ la valeur de l'aimantation selon l'axe ox_3

$$\vec{h}_d = - N_3 \cdot J \cdot \vec{u}_3 \quad (I.32)$$

N_3 constante du champ démagnétisant selon ox_3 , le domaine étant mince
 $N_3 = 1$.

$$\vec{H}_i = \vec{H}_0 - (\vec{J}_s \cdot \vec{u}_3) \cdot \vec{u}_3 = \vec{H}_0 - J_s \cdot \cos\theta \cdot \vec{u}_3 \quad (I.33)$$

Placé dans un champ d'induction supposé peu intense ce domaine acquiert une position d'équilibre caractérisée par l'angle θ , entre $\vec{J}_s$ et ox_3 , telle que la densité d'énergie libre $\bar{w}$ soit minimale. Cette quantité se réduisant ici à l'énergie due au champ appliqué et à celle due au champ démagnétisant :

$$\bar{w} = -\mu_0 \cdot \vec{J}_s \cdot \vec{H}_0 - \frac{\mu_0}{2} \cdot \vec{J}_s \cdot \vec{H}_d \quad (I.34)$$

$$\bar{w} = -\mu_0 \cdot J_s \cdot H_0 \cdot \cos\theta + \frac{\mu_0}{2} \cdot J_s^2 \cdot \cos^2\theta \quad (I.35)$$

Cette énergie est minimale si

$$\frac{dw}{d\theta} = 0 \quad \text{donc} \quad \cos\theta = \frac{H_0}{J_s} \quad (I.36)$$

Dans ces conditions, le champ à l'intérieur (I.33) est nul et la résistivité de Hall (I.27) prend la forme :

$$\rho_H = \mu_0 \cdot R_1 \cdot J = \mu_0 \cdot R_1 \cdot J_s \cdot \cos\theta = \mu_0 \cdot R_1 \cdot H_0 = R_1 \cdot B_0 \quad (I.37)$$

$$\left[\frac{d\rho}{dB} \right]_{B < B_s} = R_1 \quad (I.38)$$

Si B_0 est grand, le domaine se sature parallèlement à ox_3 ; $J = J_s$;
 $H_i = H_0 - J_s$

$$\left. \begin{aligned} \rho_H &= R_0 \cdot B + \mu_0 \cdot (R_1 - R_0) \cdot J_s \\ &= R_0 \cdot B + \mu_0 \cdot R_s \cdot J_s \end{aligned} \right\} \quad (I.39)$$

R_s = constante de Hall spontanée

$$\left[\frac{d\rho_H}{dB} \right]_{B > B_s} = R_0 \quad (I.40)$$

Dans un échantillon monodomaine, la courbe représentant la résistivité de Hall en fonction de l'induction appliquée est composée de deux segments de droite d'équations (I.37) et (I.39), qui se coupent au point A ($\mu_0 \cdot J_s$; $\rho_{H_s} = \mu_0 \cdot R_1 \cdot J_s$) [29], fig. (I.2)

La mesure de la pente de ces deux droites nous permet de calculer la valeur des constantes R_1 et R_0 .

En fait, bien qu'un tel spécimen puisse exister, c'est un cas idéal qui s'observe très rarement. Les matériaux ferromagnétiques sont composés comme l'a montré Weiss, d'une multitude d'éléments semblables à celui que nous venons d'étudier.

D - Résistivité de Hall d'un échantillon multidomaines.

Dans un tel milieu, soumis à un champ magnétique, interviennent simultanément plusieurs processus d'aimantation, rotations, déplacement de parois. Il est alors très difficile de donner une loi d'aimantation en fonction du champ, sauf lorsque celui-ci est très faible ou très grand.

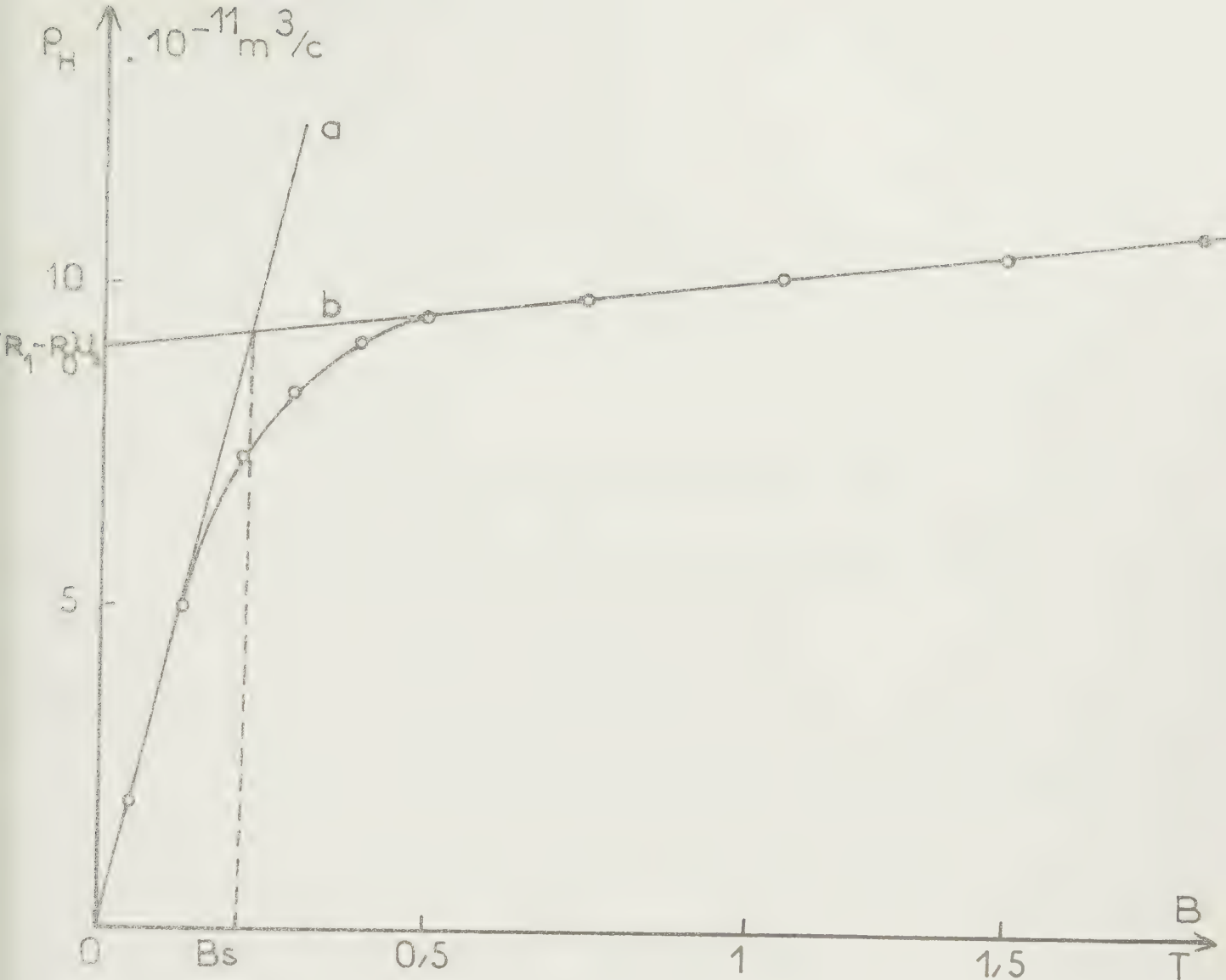
Dans le premier cas, cette loi a été donnée par Lord Rayleigh en 1887 et justifiée théoriquement par Néel en 1942 [30];

$$J = \chi_0 \cdot H_i - \frac{\alpha}{2} \cdot H_i^2 \quad (I.41)$$

χ_0 susceptibilité à l'origine et α sont des constantes. Avec une bonne approximation [31], nous pouvons négliger le deuxième terme, compte tenu de (I.31) et (I.32)

$$H_i = H_0 - N_3 J$$

N_3 = composantes du champ démagnétisant selon la normale au plan du film ($N_3 \ll 1$)



$$V_H = \frac{1}{a} \mu_0 (R_0 H_i + R_1 J) \quad (1)$$

$$p_H = \mu_0 (R_0 H_i + R_1 J) \quad (2)$$

$$R_1^* = R_0 + (R_1 - R_0) \frac{X_0}{1 + N_3 X_0} \quad (3)$$

$$R_0^* = R_0 + (R_1 - R_0) \mu_0 \left(\frac{dJ}{dB} \right)_{B > B_s} \quad (4)$$

Fig- 1 - 2

la résistivité de Hall s'écrit :

$$\rho_H = B_0 \left[R_0 \cdot \frac{1}{1+N_3\chi_0} + R_1 \cdot \frac{\chi_0}{1+N_3\chi_0} \right] \quad (I.42)$$

$$\left[\frac{d\rho_H}{dB} \right]_{B < B_s} = R_1^* = R_0 \cdot \frac{1}{1+N_3\chi_0} + R_1 \cdot \frac{\chi_0}{1+N_3\chi_0} \quad (I.43)$$

Pour un ferromagnétique, $R_0 \ll R_1$ [31] et la pente à l'origine

$$R_1^* = R_1 \cdot \frac{\chi_0}{1+N_3\chi_0} \quad (I.44)$$

permet de calculer R_1 si l'on connaît χ_0 . Si ce terme est grand devant l'unité, on retrouve l'expression (I.38) en prenant $N_3 = 1$

En présence de champs élevés, [30] , [32]

$$J = J_s \left(1 - \frac{a}{H_i} - \frac{b}{H_i^2} \right) + \chi_s \cdot H_i \quad (I.45)$$

χ_s est la susceptibilité spontanée, les termes $\frac{a}{H_i}$ et $\frac{b}{H_i^2}$ étant attribués respectivement par Néel [33], aux inclusions non ferromagnétiques et aux forces magnétiques dans le cristal. Pour les champs suffisamment grands [30], et en accord avec les mesures d'effet Hall [34], on peut considérer :

$$J = J_s + \chi_s \cdot H_i \quad (I.46)$$

l'expression de ρ_H devient alors :

$$\rho_H = B_0 \left[R_0 + \frac{\chi_s}{1+\chi_s} \cdot (R_1 - R_0) \right] + \mu_0 \cdot J_s \cdot \frac{R_1 - R_0}{1 + \chi_s} \quad (I.47)$$

$$\left[\frac{d\rho_H}{dB} \right]_{B > B_s} = R_O^* = R_O + (R_1 - R_O) \frac{\chi_s}{1 + \chi_s}$$

$$R_O^* = R_O + \mu_O \cdot (R_1 - R_O) \cdot \left(\frac{dJ}{dB} \right)_{B > B_s}$$

$$\left. \vphantom{\begin{matrix} R_O^* \\ R_O^* \end{matrix}} \right\} \quad (I.48)$$

Si χ_s est petit ($\chi_s = 13,6 \cdot 10^{-6}$ MKSA dans le nickel massif à 20°C)
ou $\mu_O \left(\frac{dJ}{dB} \right)_{B > B_s}$ négligeable, $\left(\frac{d\rho_H}{dB} \right)_{B > B_s} = R_O$ comme dans un échantillon monodomaine.

En se référant aux relations (I.44) et (I.48), nous constatons que pour approcher les valeurs réelles de R_O et R_1 , il nous faut connaître χ_O , χ_s , J_s . Ce qui est impossible par la seule mesure de V_H .

Cependant, si l'on est suffisamment éloigné du point de Curie, les remarques suivantes permettent de simplifier le problème.

Les deux droites de pente R_1^* et R_O^* se coupent au point d'abscisse

$$B_s = \mu_O \cdot J_s \cdot \frac{1 + N_3 \chi_O}{\chi_O - \chi_s} \neq \mu_O \cdot J_s \cdot \frac{1 + N_3 \chi_O}{\chi_O} \quad (I.49)$$

dans ces conditions, (I.44) se transforme :

$$R_1^* \cdot B_s = \mu_O \cdot R_1 \cdot J_s \quad (I.50)$$

D'autre part, si l'on extrapole la deuxième droite, de pente R_O^* , aux faibles valeurs du champ, elle coupe l'axe des ordonnées en $\rho_H(o)$:

$$\rho_H(o) = \mu_O \cdot J_s \cdot \frac{R_1 - R_O}{1 + \chi_s} \neq \mu_O \cdot J_s \cdot (R_1 - R_O) \quad (I.51)$$

REMARQUE : La combinaison de (I.42) et (I.47) montre que, quelle que soit la température de l'expérience, B_s satisfait à la relation :

$$B_s = \frac{R_1 - R_O}{R_1^* - R_O^*} \cdot \frac{\mu_O J_s}{1 + \chi_s} \quad (I.49 \text{ bis})$$

E - Conclusion

Si la température de mesure est inférieure au point de Curie du matériau, il est possible d'atteindre les valeurs réelles R_0 et R_1 de ce dernier, (I.48), (I.49) et (I.51), à condition toutefois de connaître la variation de son aimantation en fonction du champ. Nous avons donc été conduits à faire cette étude sur le nickel phosphore.

L'aspect quantique de l'effet Hall est complexe et de nombreux théoriciens ont tenté d'en donner une interprétation en partant de différents modèles (localisation des ions magnétiques et des électrons de conduction) [35] à [38] .

Dans le cas des métaux de transition, il semble que l'explication donnée par Karpluss et Luttinger [39] à [41] (électrons responsables des propriétés électriques et magnétiques) soit celle qui s'accorde le mieux avec les résultats expérimentaux.

En partant de l'hamiltonien du système à un électron $\mathcal{H}_t$ (en tenant compte du couplage spin orbite),

$$\mathcal{H}_t = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H} + \mathcal{H}'$$

$$\mathcal{H}_0 = \frac{p^2}{2m} + v(r) \quad \text{hamiltonien d'un électron dans un potentiel périodique } v(r)$$

$$\mathcal{H}' = -eEr \quad \text{hamiltonien de l'électron dans un champ électrique externe } E.$$

$$\mathcal{H}'' = \frac{\mu \cdot E \cdot p}{2mc_0^2} \quad \text{est le terme d'interaction spin orbite.}$$

μ et p sont respectivement le moment magnétique et l'impulsion de l'électron sur son orbite ; c_0 est la vitesse de la lumière dans le vide

Les auteurs montrent que la constante de Hall spontanée R_s est

proportionnelle à la résistivité électrique ρ_e du matériau :

$$R_s = A. \rho_e^m \quad (I.52)$$

A et m sont des constantes et m voisin de 2.

Afin de comparer les résultats expérimentaux, obtenus sur le nickel phosphore, aux conclusions théoriques de l'effet Hall des ferromagnétiques, nous avons mesuré la résistivité électrique des films étudiés.

III - EFFETS THERMOGALVANOMAGNETIQUES ASSOCIES A L'EFFET HALL

En toute rigueur, l'effet Hall ne peut être considéré que comme l'un des très nombreux effets prenant naissance dans un échantillon conducteur soumis à un champ magnétique et à un champ électrique orthogonaux. Fort heureusement, le nombre de ceux qui peuvent apporter une perturbation sensible dans les mesures de V_H , est limité à trois ; effets Nernst, Ettingshausen et Righi Leduc. Les sources d'erreur sont de deux sortes ; celles provenant des effets thermogalvanomagnétiques associés à l'effet Hall et celles inhérentes à la réalisation du dispositif expérimental. Ces dernières seront examinées dans le chapitre suivant.

A - Effets associés dans le cas de matériaux non ferromagnétiques

L'expression du champ électrique E_2 donnée dans les paragraphes précédents, a été établie en considérant le matériau isotherme ($\vec{G} = 0$) ce qui est pratiquement très difficile. En fait, l'échantillon chauffé à une température maximale de 450°C est plongé dans une enceinte où règne un vide classique. Le rayonnement et les échanges thermiques avec l'extérieur sont négligeables, si bien qu'en réalité, l'évolution de la substance est adiabatique ($\vec{q} = 0$).

Il résulte alors des trois dernières relations de (I.3), que le passage du courant électrique j_1 dans l'échantillon, entraîne l'apparition d'un gradient thermique longitudinal ($-G_1$)

$$G_1 = \frac{\pi_{11} \cdot \lambda_{11} + \pi_{21} \cdot \lambda_{21}}{\lambda_{11}^2 + \lambda_{21}^2} \cdot j_1 + \frac{\pi_{11} \cdot \lambda_{11} + \pi_{21} \cdot \lambda_{21}}{\lambda_{11}^2} \cdot j_1 \quad (I.53)$$

car $\lambda_{21} \ll \lambda_{11}$

et transversal ($-G_2$)

$$G_2 = \frac{\pi_{21} \cdot \lambda_{11} - \pi_{11} \cdot \lambda_{21}}{\lambda_{11}^2} \cdot j_1 \quad (I.54)$$

Le potentiel ξ étant négligeable [23].

Le champ électrique transversal E_2 prend alors la valeur :

$$E_2 = j_1 \rho_H + \epsilon_{21} \frac{\pi_{11} \cdot \lambda_{11} + \pi_{21} \cdot \lambda_{21}}{\lambda_{11}^2} + \epsilon_{11} \frac{\pi_{21} \cdot \lambda_{11} - \pi_{11} \cdot \lambda_{21}}{\lambda_{11}^2} \quad (I.55)$$

$$E_2 = E_H + E'_2 + E''_2$$

En présence d'une induction B, le gradient longitudinal ($-G_1$) crée un champ électrique transversal E'_2 donc une tension $(V_Q - V_P)_N$, appelée effet Nernst.

$$E'_2 = \epsilon_{21} \cdot G_1 = Q \cdot B \cdot G_1 = -Q \cdot B \cdot \frac{dT}{dx_1} \quad (I.56)$$

$$(V_Q - V_P)_N = -Q \cdot B \cdot b \cdot \frac{dT}{dx_1}$$

Q = coefficient de Nernst de la substance étudiée. De même, le gradient ($-G_2$) selon ox_2 , crée un champ électrique transversal E''_2 qui peut se décomposer en deux termes :

$$E''_2 = \epsilon_{11} \cdot \frac{\pi_{21}}{\lambda_{11}} \cdot j_1 = \epsilon_{11} \cdot P \cdot B \cdot j_1$$

est à l'origine de la tension $(v_Q - v_P)_\epsilon$ d'Ettingshausen

$$(V_Q - V_P)_\epsilon = \epsilon_{11} \cdot P \cdot B \cdot \frac{I}{a} \quad (I.57)$$

P = coefficient d'Ettingshausen ; $PB = \frac{\pi_{21}}{\lambda_{11}}$

$$2 - E''_{2R} = - \epsilon_{11} \cdot \frac{\lambda_{21}}{\lambda_{11}} \cdot \frac{\pi_{11}}{\lambda_{11}} \cdot j_1 = - \epsilon_{11} \cdot S \cdot B \cdot \frac{dT}{dx_1}$$

n'apparaît que si le gradient longitudinal $\frac{\pi_{11}}{\lambda_{11}} \cdot j_1$ existe

$$S = \text{coefficient de Righi-Leduc} ; SB = - \frac{\lambda_{21}}{\lambda_{11}}$$

E''_{2R} donne naissance à la tension de Righi-Leduc

$$(V_Q - V_P)_R = - \epsilon_{11} \cdot S \cdot B \cdot b \cdot \frac{dT}{dx_1} \quad (I.58)$$

Dans un échantillon non ferromagnétique, le champ E_2 est mesuré par :

$$E_2 = B \cdot j_1 R_H + (Q + \epsilon_{11} \cdot S) \cdot \frac{\pi_{11}}{\lambda_{11}} + \epsilon_{11} \cdot P - S \cdot P \cdot Q \cdot B^2 \quad (I.59)$$

B - Cas des matériaux ferromagnétiques.

Comme l'ont montré Nielsen [42] et Meyer [43] et par analogie avec (I.27), dans un matériau ferromagnétique, les coefficients Q, P, S , se dédoublent. L'un correspondant à l'effet champ, l'autre à l'effet aimantation. Dans (I.59), nous remplaçons alors

$$Q \cdot B \text{ par } \mu_0 (Q_0 \cdot H_1 + Q_1 \cdot J)$$

$$P \cdot B \text{ par } \mu_0 (P_0 \cdot H_1 + P_1 \cdot J)$$

$$S \cdot B \text{ par } \mu_0 (S_0 \cdot H_1 + S_1 \cdot J)$$

Nous obtenons une expression contenant des termes de degré 2 et 3 en B ($H_1 = H_0 - J$; $\mu_0 \cdot H_0 = B_0$). Les résultats théoriques et pratiques de Meyer [43] et Pugh [44], [45], prennent uniquement en considération les termes du premier degré. Ceci se justifie en constatant que les courbes $\rho_H = f(B)$ fig(I.2) des ferromagnétiques et du nickel phosphore en particulier, sont, aux erreurs d'expérience près, parfaitement linéaires au dessous de la saturation.

Les pentes à l'origine avant et après saturation ont alors respectivement pour expression :

$$\left[\frac{d\rho_H}{dB} \right]_{B < B_s} = R_1 \cdot \frac{X_0}{1+N_3 X_0} + \epsilon \cdot P_1 + \frac{\pi}{\lambda} (Q_1 + \epsilon \cdot S_1) \quad (1.60)$$

$$\left[\frac{d\rho_H}{dB} \right]_{B > B_s} = R_0 + \mu_0 (R_1 - R_0) \left(\frac{dB}{dB} \right)_{B > B_s} + \epsilon \cdot P_0 + \frac{\pi}{\lambda} (Q_0 + \epsilon \cdot S_0)$$

Les valeurs de P, Q, S, λ sont connues pour le nickel recuit [46], [47].
Ainsi, à 40°C

$$P = 6,7 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m.}^\circ\text{C}}{\text{A.Tesla}} ; Q = 5,93 \cdot 10^{-7} \frac{\text{V}}{\text{Tesla.}^\circ\text{C}} ; S = -6,87 \cdot 10^{-3} \text{ Tesla}^{-1}$$

$$\lambda = 67,8 \frac{\text{Joules}}{\text{m.s.}^\circ\text{C}} ; R_1 = -68 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{c} ; R_0 = -6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{c}$$

Les mesures récentes de Samsonov [48] sur les coefficients thermoélectriques et de conductivité thermique des phosphures riches de nickel, ont donné des valeurs quatre fois plus faibles que celles du nickel pur. Ceci laisse prévoir des valeurs S, P, Q également plus petites pour le nickel phosphore. En nous plaçant dans le cas le plus défavorable et en considérant l'ordre de grandeur de π et ϵ (quelques dizaines de microvolts), la correction à apporter à R_1 est négligeable.

En accord avec les travaux de Foner [49] sur les alliages de nickel, seule la contribution due au terme $\epsilon \cdot P_0$ (effet Ettingshausen), de l'ordre de 2 %, peut perturber la mesure de R_0 .

On peut en effet remarquer, qu'un gradient de température longitudinal de 10°C/m créé un effet Nernst maximum de 0,06 μV ; tension cent fois plus faible que celle donnée par les lames les plus épaisses. De plus, V_N et V_R sont indépendants du sens du courant I traversant l'échantillon de sorte que, pour un sens de $\vec{B}$ donné, l'inversion de I entraîne la mesure de deux tensions V_1 et V_2 entre P et Q et l'élimination de V_N et V_R

$$\left. \begin{aligned} V_1 &= V(B, I) = V_H + V_\epsilon + V_N + V_R \\ V_2 &= V(B, -I) = -V_H - V_\epsilon + V_N + V_R \end{aligned} \right\} \quad (1.61)$$

$$\frac{V_1 - V_2}{2} = V_H + V_\epsilon$$

L'inversion de $\vec{B}$ supprime l'effet de magnéto-résistance, mais les phénomènes de Hall et Ettingshausen demeurent étroitement liés.

Nous verrons dans le chapitre suivant, que les conditions expérimentales permettent de réduire cet effet parasite. Ainsi, comme l'a montré Jan [23], quelles que soient les conditions d'étude isotherme ou adiabatique, la mesure conduit sensiblement à l'effet Hall isotherme.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

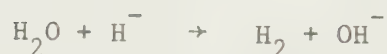
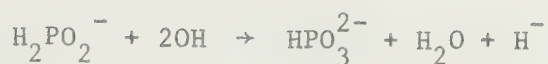
I.- PREPARATION DES LAMES

En 1946, Brenner et Riddel [50] [51], mettent au point une méthode de nickelage par immersion. Le dépôt est constitué par un alliage de nickel-phosphore, il peut-être obtenu à 90°C en milieu acide ou basique, sur des supports les plus variés ; métal, plastique, verre.

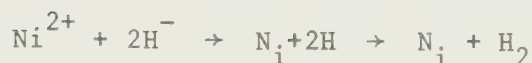
Reprenant cette méthode, Fléchon [52] obtient des couches à la température ambiante. C'est à partir de ces dernières conditions que nous préparons l'alliage nickel-phosphore. Comme l'a signalé Héritage [14] et ce qui est essentiel pour notre étude, la reproductibilité des propriétés des matériaux de ce type, est aussi bonne que celle des réseaux obtenus par évaporation sous vide. Cependant, il est nécessaire de bien préciser les conditions de travail, température [53], concentration, pH [54] [55].

A - Mécanisme réactionnel.

Le principe repose sur la réduction catalytique des ions Ni^{2+} en présence d'ions hypophosphite. Cavallotti [56], a examiné d'une manière critique les travaux donnant les caractéristiques du processus chimique. Cette étude conduit à penser que la théorie n'est pas encore parfaitement adaptée à l'expérience. Aussi, nous nous bornerons à donner un schéma général correspondant le mieux à nos conditions de travail : milieu tamponné pH7, température de préparation 20°C. Le mécanisme a été proposé par Lukes [57].



(II.1)



Nous avons utilisé des solutions de composition suivante :

$\text{Na H}_2 \text{ PO}_2$	pour analyses	40g/ℓ
$\text{Na CH}_3 \text{ COO}, 3\text{H}_2\text{O}$	pour analyses	40g/ℓ
$\text{Ni (CH}_3 \text{ COO)}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	pour analyses	40g/ℓ
Pd Cl_2	pour analyses	0,5g/ℓ

Le chlorure de palladium joue le rôle de catalyseur et l'acétate de sodium celui de "tampon".

Les bains réactionnels ont un volume de 1000 cm³ dont 500 cm³ d'acétate de sodium et 10 cm³ de chlorure de palladium. Le complément est constitué par l'acétate de nickel et l'hypophosphite en volumes variables selon que l'on désire un alliage plus ou moins riche en phosphore. Un bain contenant 375 cm³ d'hypophosphite et 125 cm³ d'acétate de nickel, permet d'obtenir un dépôt possédant 10 % de phosphore en masse.

B - Obtention des dépôts

Les lames de verre plan, préalablement lavées à l'acide nitrique et rincées à l'eau distillée, sont immergées dans un des bains précédents. Elles sont groupées par deux sur des supports plastique. Nous retirons ainsi de la solution, des échantillons qui ont, aux erreurs d'expérience près, sensiblement la même masse, mais surtout la même composition. L'un est utilisé pour le dosage des éléments,

l'autre est soumis aux différents essais et traitements (résistivité, effet Hall).

Le bain est agité (agitateur de verre tournant à 100 tours/mn) ; nous obtenons des films homogènes présentant l'éclat métallique.

La masse déposée est proportionnelle au temps, ce qui constitue un moyen de contrôle des épaisseurs.

C - Dosage des éléments.

Le poids du dépôt n'excédant pas 10 mg, nous opérons par colorimétrie en utilisant la technique indiquée par Charlot [58] et Fléchon [52]. Le phosphore est :

- . transformé en PO_4^{3-} par l'acide nitrique à chaud
- . l'ion PO_4^{3-} est complexé en ion phosphomolybdique par le molybdate d'ammonium.
- . puis réduit en bleu phosphomolybdique par le sulfate d'hydrazine.
- . cette solution passée au spectrophotomètre, préalablement étalonné, nous permet de calculer le taux de phosphore inclus dans l'alliage.

Le nickel donne, en présence de diméthylglyoxime et d'un oxydant (eau de brome), en milieu ammoniacal, un composé rouge vineux qui est également passé au spectrophotomètre.

Par cette méthode, nous connaissons la composition de l'alliage à 5 % près.

Une étude spectrographique dans l'U.V. [52] décèle des traces (quantités inférieures à 10^{-3} en masse) de Pd, Fe, Pb, Na. Elles correspondent aux impuretés présentes dans les produits de départ.

En suivant le processus précédent, nous préparons des lames possédant le même taux de phosphore dans un domaine d'épaisseur compris entre 200 et 3000 Å.

Pour une épaisseur donnée, ce pourcentage peut varier de 3,5 à 10 % en masse (6,5 à 17,5 % atomique).

D - Détermination de l'épaisseur des films.

La masse du dépôt est déterminée à l'aide d'une balance du type "Mettler" donnant une incertitude de $2,5 \cdot 10^{-6}$ g. Le taux de phosphore étant connu, ainsi que la surface de la lame, la courbe de la Fig.(II.1) nous donne la masse volumique de l'alliage [59], [60], nous calculons alors l'épaisseur de la couche.

Les dimensions du support étant connues au $\frac{1}{25}$ de mm, l'erreur relative la plus importante est faite sur les pesées. Ainsi, une lame de 1500 Å contenant 7 % de phosphore en masse, correspond à une quantité de dépôt voisine de $5 \cdot 10^{-3}$ g ; son épaisseur est connue à 15 Å près, soit une précision de un pour cent.

Il nous a paru intéressant de préciser la validité des affirmations précédentes. Nous avons procédé à une étude comparative sur une vingtaine d'échantillons. Dans ce but, nous avons déterminé leur épaisseur massique moyenne. Puis, utilisant un microscope interférentiel Zeiss, éclairé en lumière verte du thallium ($\lambda = 0,54 \mu$) nous avons calculé cette épaisseur à partir de la mesure d'un déplacement de frange. Comme le montre le tableau suivant, les résultats concordent à mieux que deux pour cent.

épaisseur massique	décalage de frange	épaisseur optique	écart	précision
2750 Å	$\frac{\lambda}{2}$	2700 Å	50 Å	1,85 %
1080 Å	$\frac{1,58}{4} \frac{\lambda}{2}$	1066 Å	14 Å	1,31 %
580 Å	$\frac{0,85}{4} \frac{\lambda}{2}$	573 Å	7 Å	1,22 %

E - Choix des dimensions du film pour l'étude de v_H .

Expérimentalement, la tension de Hall réelle ne peut être mesurée que si les lignes de courant sont uniformes. Cette condition n'est réalisée en toute rigueur que si la plaque est infiniment longue.

La production d'un champ magnétique intense et uniforme sur une grande surface étant délicate, Hall [46] a étudié expérimentalement les conditions optima de mesure de V_H . Il établit, que le rapport η de la tension de Hall, mesurée sur un échantillon d'épaisseur a , de longueur c et de largeur b ; à la tension que fournirait une couche de même largeur et de même épaisseur mais infiniment longue, parcourue par le même courant, suit une loi empirique :

$$\eta = 1 - 0,157 \sqrt[3]{\frac{c}{b}} \quad (\text{II.2.})$$

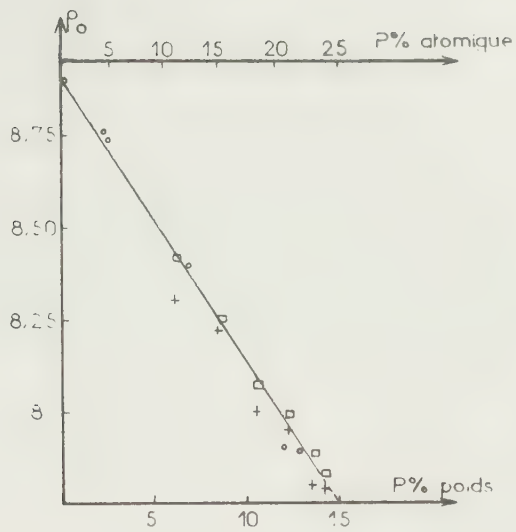
Reprenant cette idée, Isenberg et ses collaborateurs [61], puis Volger [62], ont calculé le potentiel électrostatique en tous les points de la lame étudiée et aboutissent à la loi :

$$\eta = \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{c}{b} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k+1)^2} \operatorname{th} \frac{2k+1}{2} \cdot \frac{\pi b}{c} \quad (\text{II.3})$$

La Fig. (II.2) représente η en fonction du rapport $\frac{c}{b}$. Si les sondes de Hall sont situées à une distance s inférieure à b , le calcul donne :

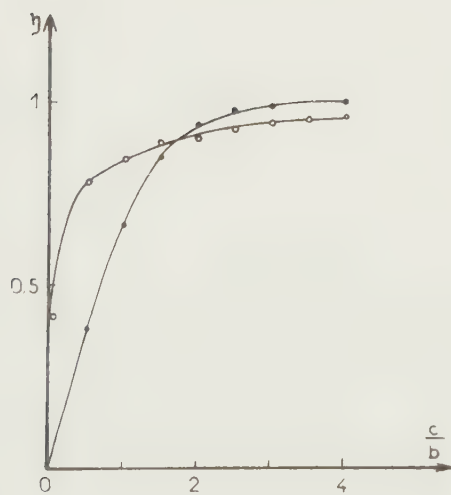
$$\eta = \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{c}{s} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k+1)^2} \cdot \frac{\operatorname{sh} \frac{2k+1}{2} \cdot \frac{\pi s}{c}}{\operatorname{ch} \frac{2k+1}{2} \cdot \frac{\pi b}{c}} \quad (\text{II.4})$$

Nous éviterons donc les corrections sur V_H dues aux dimensions, en prenant $c = 4$ cm, $b = 1$ cm pour les films de nickel phosphore. Dans ces conditions, $\eta = 1$.



- Mesures de BRENNER-COUCH
densité du NiP recuit $\neq$ non recuit
- Mesures de CARGILL
pour NiP recuit à 430°C
- + Mesures de CARGILL
pour NiP non recuit

Fig. II.1



- • Courbe calculée à l'aide de (II.3)
- • Résultats expérimentaux de Hall (II.2)

Fig. II.2

Les amenées de courant et les sondes de Hall sont en nickel évaporé. Leur épaisseur étant 3 à 4 fois celle des lames les plus épaisses, leur résistance et leur contribution à la tension de Hall sont négligeables. La géométrie du système est indiquée par la Fig (II.3.).

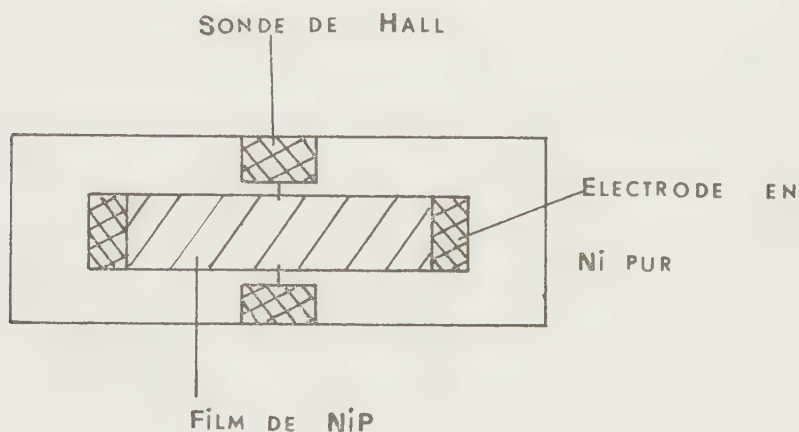


Fig. (II.3)

II.- APPAREILLAGE DE MESURE DE L'EFFET HALL

A - *Champ magnétique.*

Nous utilisons un électro-aimant "SIME" type "L90, E8", dont les enroulements comportent deux groupes de quatre bobines excitatrices en série. Chaque groupe est enfermé dans un carter étanche, l'espace entre carter et bobines étant rempli par un composé thermodurcissable choisi pour sa bonne conductibilité. Les surfaces de refroidissement sont prévues pour que la température ne dépasse pas 75°C après 7 heures d'alimentation sous l'intensité maximale (10A, 110V). Le temps correspondant à une mesure étant de quelques minutes, l'échauffement des bobines est insignifiant.

L'appareil présente un entrefer réglable de 10 à 80 mm. Il est capable de fournir un champ d'induction de 2,3 Tesla dans l'espace minimum ; le diamètre des pôles est de 90 mm.

L'étalonnage et l'étude de la topographie du champ furent réalisés de trois manières :

- . à l'aide d'un gaussmètre utilisant une sonde de Hall et donnant par simple lecture, la valeur de B en gauss avec une précision de 2 % dans la région de linéarité (0 à 1,3 Tesla).
- . par l'emploi d'un fluxmètre "Norma" très sensible. La déviation du spot lumineux mesurant directement le flux d'induction traversant une bobine de 4 mm de diamètre, de surface totale $s = 6,31 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$.
- . en utilisant un fluxmètre "Grassot" préalablement étalonné et connecté à une bobine de surface $120 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$.

Ces mesures sont représentées par les courbes de la figure (II.4) et comparées aux valeurs données par le constructeur.

La topographie du champ fut étudiée pour différentes intensités d'excitation. La variation relative de l'induction magnétique B, lorsqu'on passe d'une extrémité à l'autre du noyau, est inférieure à 4 %. En conséquence B peut-être considéré comme constant dans le domaine occupé par la lame [63].

B - Alimentation stabilisée de l'électro-aimant

Préalablement à toute mesure, nous avons réalisé une alimentation stabilisée de puissance, capable d'alimenter en courant les bobines excitatrices de l'électro-aimant.

La température des enroulements demeurant pratiquement fixe au cours des mesures, leur impédance ne varie pas. Une alimentation

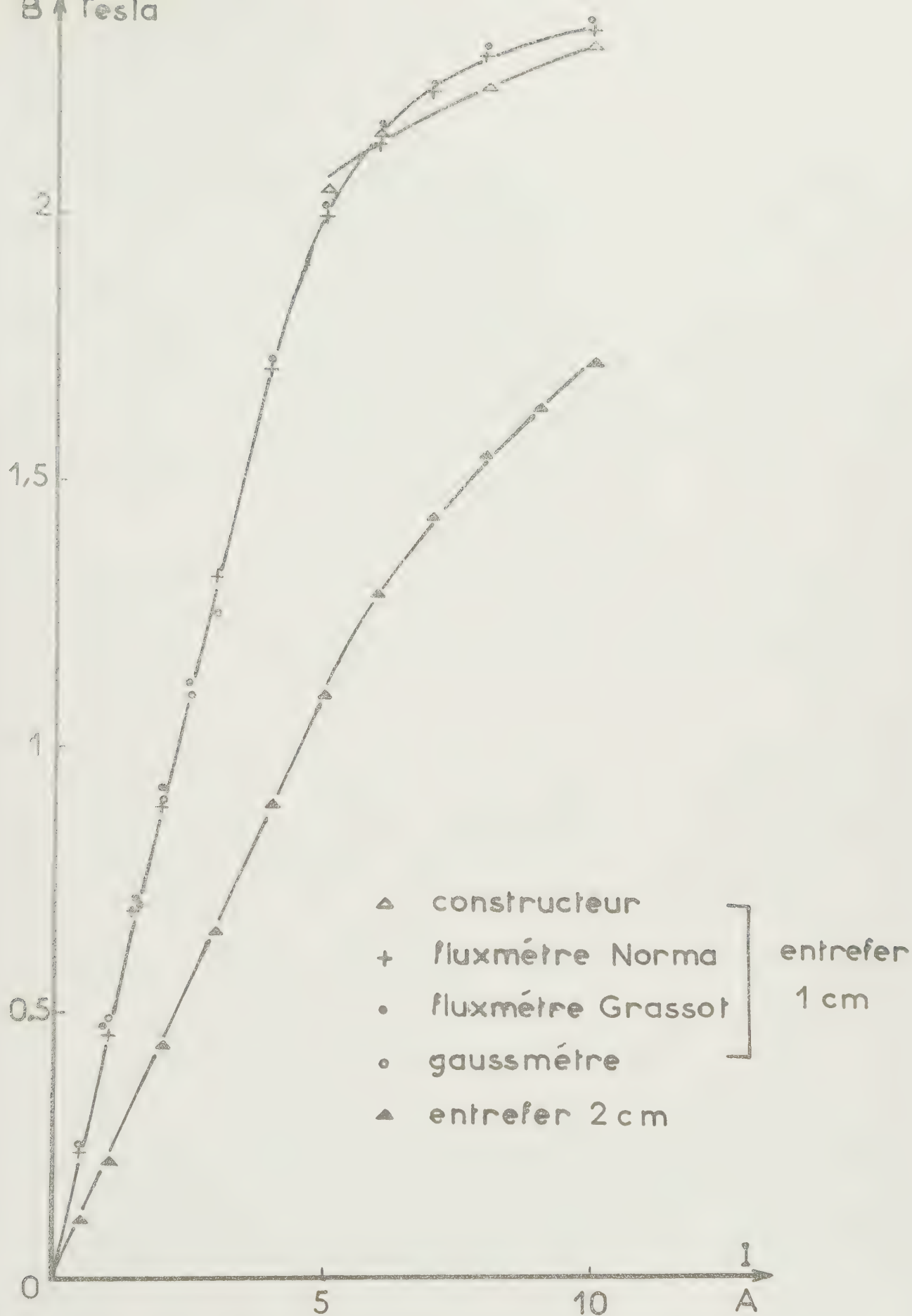


Fig. II. 4

stabilisée en tension s'avère suffisante pour le but proposé. Compte tenu des impératifs que nous nous sommes imposés, la Fig. (II.5) en donne le schéma de principe. Nous l'avons publié par ailleurs [64].

Chaque phase au réseau est régulée par un stabilisateur de tension à fer saturé de 400 W, débitant une tension alternative fixe à 0,5 % près pour des perturbations accidentelles à l'entrée pouvant atteindre 15 %. Les trois appareils sont montés en étoile et connectés au secteur par l'intermédiaire d'un contacteur triphasé télémechanique servant de disjoncteur avec relais thermiques.

Un autotransformateur "Variac" triphasé permet une modification continue de la tension de sortie. Il est relié à un transformateur $380^V/65^V$ monté en étoile, dont le secondaire alimente un pont redresseur à 6 diodes connectées en étoile. Un filtre LC élimine la composante alternative résiduelle.

A la sortie, nous recueillons une tension continue, variable de 0 à 110^V , pouvant débiter un courant de 0 à 10A dans les bobines de l'électro-aimant soit une puissance maximale de 1,1 KW : Un montage en opposition, a montré que la variation relative de tension était de l'ordre de 2.10^{-4} pour une durée d'expérience de 30 minutes.

Cette performance est parfaitement compatible avec la précision de nos expériences.

C - Dispositif de mesure de v_H en courant continu.

Le schéma de principe du montage est représenté Fig.(II.6). Le courant d'alimentation est fourni par une pile E_1 de bonne stabilité. Son intensité de 1mA correspond à une densité moyenne de courant dans la lame de $10^6 A/m^2$, valeur habituellement employée pour l'étude du phénomène, car elle ne provoque pas d'échauffement appréciable de l'échantillon [65].

L'ajustement à 1mA est réalisé en utilisant une résistance variable R_2 et en mesurant avec un microvoltmètre électronique (Philipps PM 2440), la tension aux bornes d'une résistance bobinée de précision

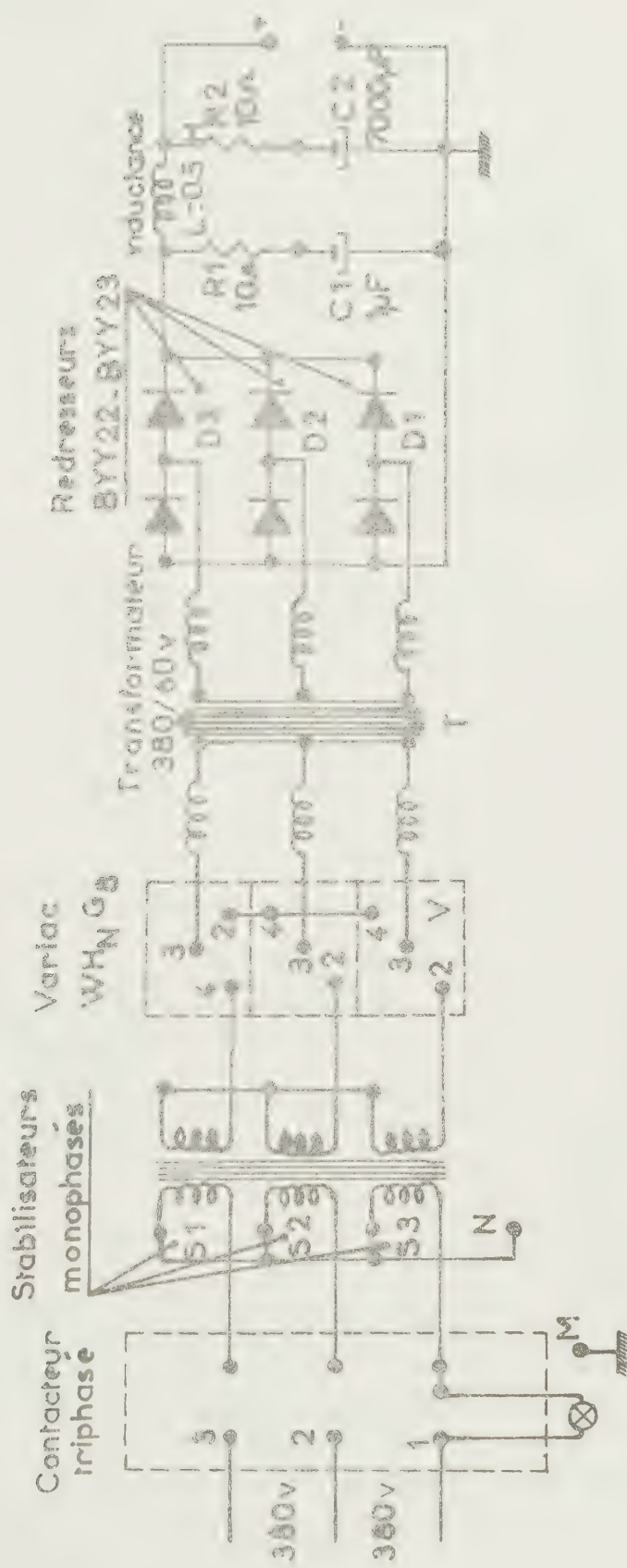


Schéma de principe complet de l'alimentation stabilisée décrite

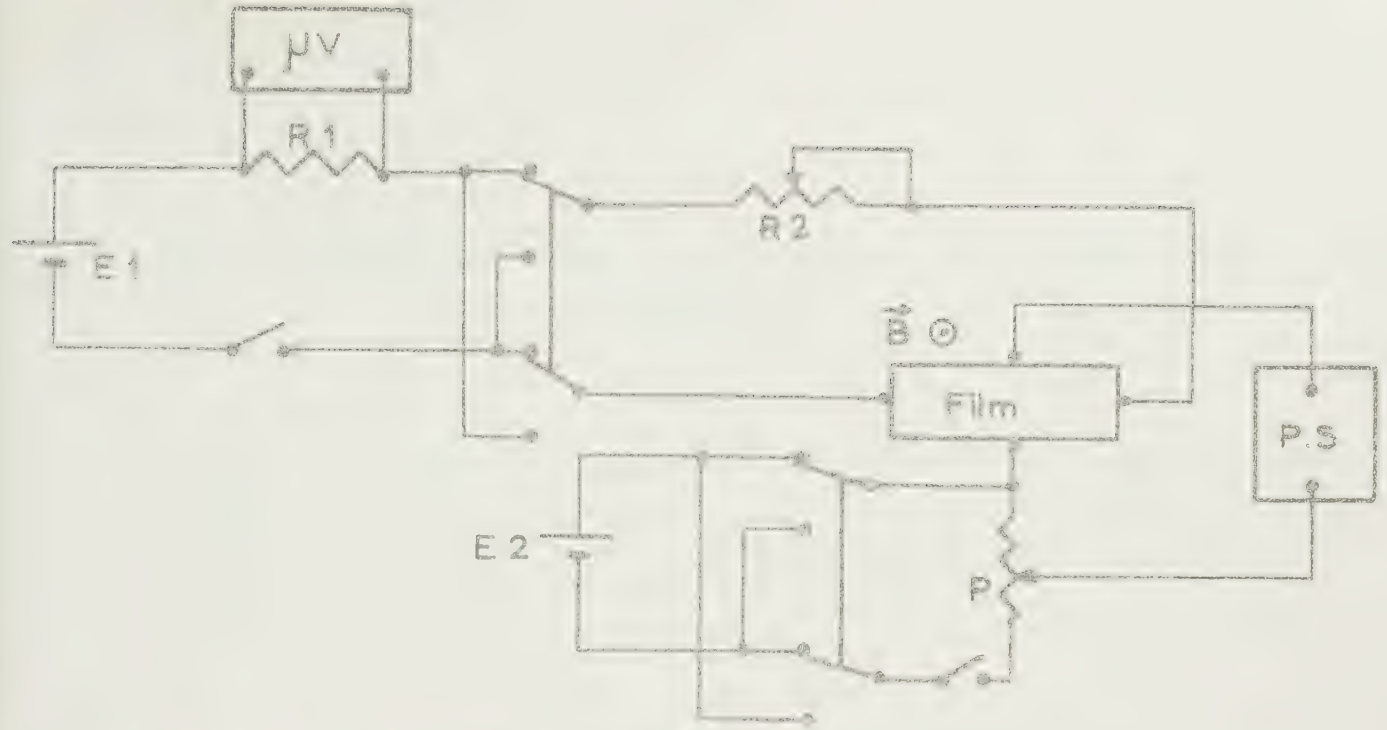


Schéma de principe du dispositif en courant continu

Fig. II. 6

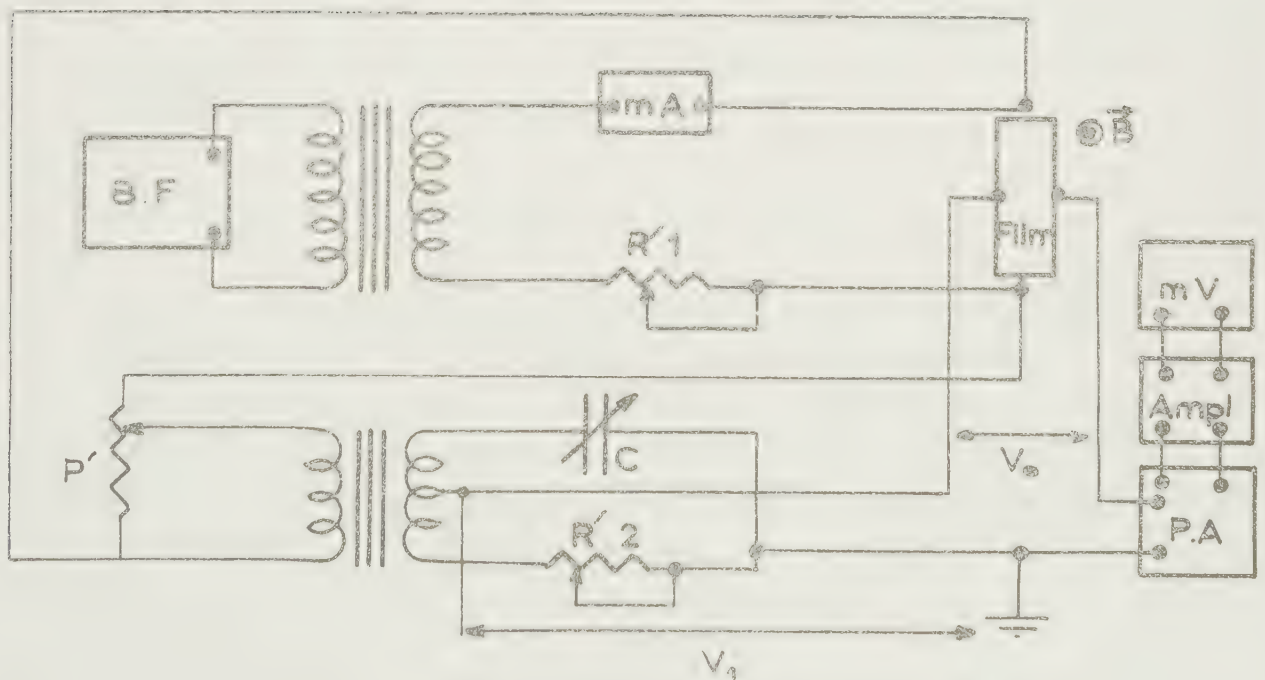


Schéma de principe du dispositif en courant alternatif

Fig. II. 7

$R_1 = 10\Omega$ (AOIP, RN2, définie à 10^{-3} près) disposée en série avec R_2 et le film à étudier. Nous évaluons 1mA à 2 μ A près, soit une précision de 2.10^{-3} .

Le signe et l'amplitude de la tension de Hall sont déterminés à l'aide d'un potentiomètre surpréci (PS) AOIP, alimenté par une source de tension, stabilisée à 5.10^{-6} . L'appareil est conçu pour la mesure de forces électromotrices continues par la méthode d'opposition avec une définition de 0,1 μ V et une précision de 5.10^{-4} .

Un montage potentiométrique comprenant une pile E_2 , une résistance bobinée de haute qualité P et un inverseur de polarité permet de compenser la tension résiduelle existant entre P et Q en l'absence de champ magnétique. Celle-ci est due essentiellement au fait que les sondes de Hall ne sont jamais disposées rigoureusement sur une même équipotentielle [66]. De façon générale, quelle que soit la lame étudiée, la tension compensatrice n'excède jamais plusieurs dizaines de microvolts.

Outre la connaissance de V_H , le principal intérêt de la mesure en continu est la détermination du signe de la tension, c'est à dire la définition de la nature des porteurs.

D - Montage de mesure de v_H en courant alternatif.

Lupu et ses collaborateurs [67] puis Mc Kinzie [68] ont montré l'intérêt qu'il y avait à étudier l'effet Hall en alimentant la couche conductrice en courant alternatif et en la plaçant dans un champ d'induction $\vec{B}$ continu. Cette méthode élimine les effets parasites, Ettingshausen compris, Lindberg [69] ayant montré par ailleurs que ce dernier phénomène est proportionnel à $e^{-\frac{\omega}{\omega_0}}$, où ω_0 est une constante inversement proportionnelle à la chaleur spécifique de l'échantillon.

Nous avons adopté un dispositif utilisé antérieurement par Huet [70] et Goureaux [71] et préconisé par Colombani. Le schéma de principe est donné Fig.(II.7).

1 - Générateur basse fréquence B.F.

Le courant alternatif traversant longitudinalement l'échantillon, d'intensité efficace 1mA, est fourni par un générateur basse fréquence B.F, conçu et câblé au laboratoire pour satisfaire aux différentes exigences du montage. Le schéma de principe est donné Fig.(II.8). L'appareil est à fréquence fixe, 1000Hz, valeur couramment utilisée pour l'étude d'effet Hall des matériaux ferromagnétiques [71] à [73] . Il comprend un oscillateur formé de 2 étages amplificateurs à réaction positive par un pont de Wien, suivi d'un étage de puissance PUSH-PULL alimenté par un déphaseur cathodyne et chargé par un transformateur à secondaires isolés.

Le secondaire du transformateur a été prévu avec une gamme de "rapports" permettant d'adapter l'impédance de la lame, comprise entre quelques ohms et quelques dizaines de milliers d'ohms, à celle du générateur et d'isoler celle-ci de la masse. L'amplitude du signal est réglée par un potentiomètre linéaire placé à la sortie de l'oscillateur. La dérive est inférieure à 2 % pendant une période de quatre heures.

Le générateur étant alimenté par l'intermédiaire d'un stabilisateur de tension alternative, des variations de secteur de l'ordre de 25 % n'altèrent pas l'amplitude de la tension de sortie.

2 - Compensateur, amplificateur, mesure de la tension V_H .

En l'absence de champ d'induction, la tension résiduelle V_o , liée à la position des sondes, est mise en série avec une tension compensatrice V_1 produite par le montage schématisé Fig.(II.7) et proposé par Colombani [74] . Cet ensemble permet de faire varier indépendamment l'une de l'autre, l'intensité et la phase, donc d'amener V_1 à égalité d'amplitude et en opposition de phase avec V_o et d'avoir une tension résultante sensiblement nulle. V_o et V_1 sont contrôlées sur un oscillographe bicourbe du type CRC, OCT465. Seule, la force électromotrice de Hall, créée par l'action du champ magnétique, est alors amplifiée et lue finalement sur

le millivoltmètre électronique. Notons que la tension d'alimentation du système déphaseur est prise aux bornes mêmes de la lame. Ceci pour deux raisons :

- . si l'intensité du courant parcourant la lame varie, V_0 et V_1 , se modifient proportionnellement à cette variation, les amplitudes restent égales et l'opposition de phase demeure.
- . en présence du champ B, se produit le phénomène de magnéto-résistance, V_0 et V_1 suivent les variations de la résistivité, et la compensation subsiste.

La méthode a en outre l'avantage de réaliser un "zéro fictif" pour une valeur quelconque du champ magnétique. En particulier, lorsque le matériau est saturé, l'augmentation de B entraîne de petites variations de V_H . En réalisant un nouveau zéro à $B = B_s$, il est possible d'utiliser les échelles les plus sensibles du millivoltmètre et d'améliorer ainsi la précision des mesures.

Les signaux à détecter étant faibles, il est nécessaire de les amplifier pour obtenir des résultats reproductibles.

A cet effet, nous avons construit un ensemble préamplificateur amplificateur dont le schéma est donné Fig. (II.9) [75] .

Cet appareil est réglé sur la fréquence 1000 Hz de l'oscillateur par l'intermédiaire d'un circuit résonnant placé à la sortie. Ses principales caractéristiques sont :

- . bande passante 150 Hz (950-1100 Hz)
- . impédance d'entrée $1M\Omega$
- . impédance interne de sortie $10k\Omega$ en série avec $0,1\mu F$.
- . gain 1000 - niveau de bruit ramené à l'entrée $0,5\mu v$.

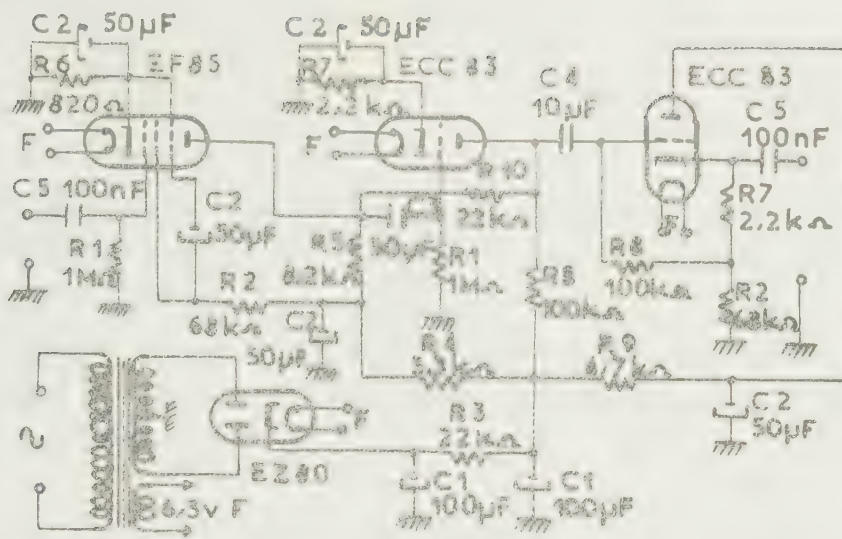


Schéma de principe du préamplificateur à haute impédance d'entrée

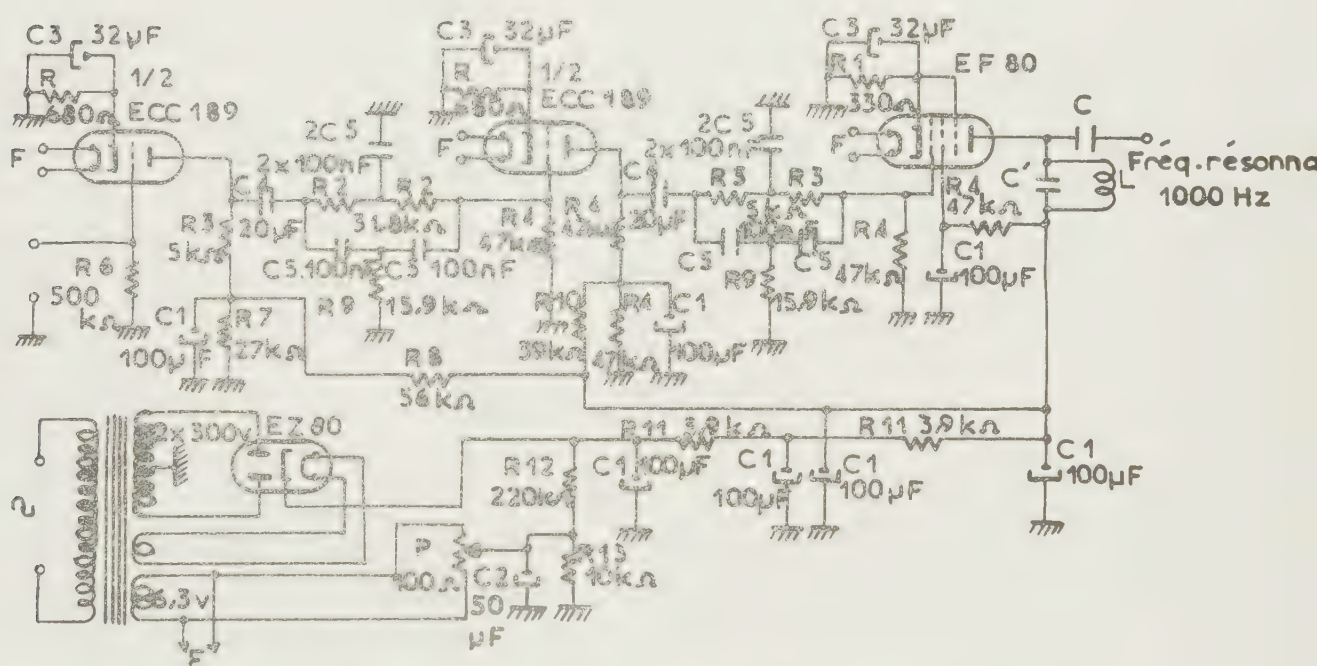
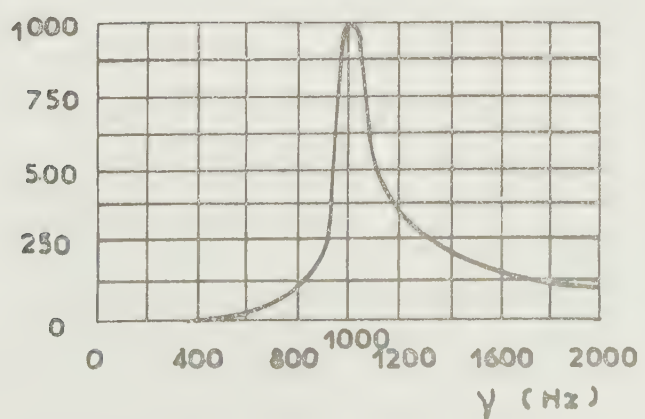


Schéma de principe de l'amplificateur sélectif 1000 Hz



Courbe de réponse de l'amplificateur en fonction de la fréquence

Fig. II.9

Un signal de l'ordre de $1\mu\text{V}$ est donc facilement décelable. La sortie de l'amplificateur est connectée à un millivoltmètre électronique METRIX VX 207 A permettant de mesurer 1mV pleine gamme. A l'aide de ce dispositif, il est possible de détecter des variations de tension inférieures au microvolt, donc de débiter les mesures de V_H à partir d'un champ B de quelques dizaines de gauss.

La photo (II.10) donne une vue d'ensemble de l'appareillage.

E - Porte échantillon et enceinte de mesure. Fig.(II.13)

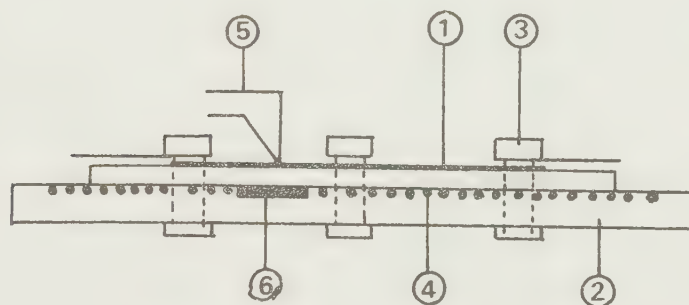


Figure (II.13)

L'échantillon (1) repose sur une plaque de mica (2) il est maintenu par des barrettes en cuivre massif (3) qui assurent, par serrage, les contacts entre les fils coaxiaux fins et les électrodes évaporées (arrivée et sortie de courant, prises de tension latérales).

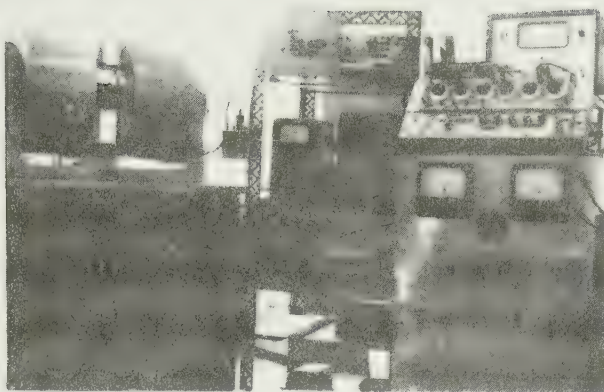
Un bobinage (4) extrêmement plat et jointif, d'un fil de nickel chrome non magnétique, noyé dans le mica, permet un chauffage uniforme de l'échantillon jusqu'à 450°C . La différence de température entre les points extrêmes de la lame est de l'ordre du $1/2$ degré. La température est repérée à l'aide d'un thermocouple (5) non magnétique chromel constantan, placé dans une gaine en inconel. Afin d'assurer une meilleure liaison thermique, son extrémité est noyée dans une goutte de laque d'argent déposée sur le verre. La force électromotrice Seebeck est lue sur un pyromètre potentiomètre MECI permettant d'apprécier des variations de température inférieures au $1/2$ degré.

La régulation est assurée par un appareil électronique "JUMO" à sonde de platine (6), qui maintient la température de l'échantillon constante à 0,5°C près.

Lorsque nous opérons à une température inférieure à l'ambiante, l'échantillon est rendu solidaire d'un réservoir en cuivre dans lequel circule un courant d'azote liquide. La conductibilité thermique est suffisante puisque nous pouvons étudier ainsi les lames sous vide à la température de - 80°C.

Quelle que soit la température de mesure, le film et son support, sont placés dans une enceinte pyrex plate fixée dans l'entrefer de l'électro-aimant ; photo (II.12). Nous sommes ainsi assurés, que toutes les lames occupent la même position par rapport aux lignes de champ.

Un groupe de pompage "BEAUDOUIN" constitué par une pompe à palettes et une pompe à diffusion d'huile, maintient dans l'enceinte un vide moyen de 10^{-6} à 5.10^{-6} torr. Le vide est en effet moins bon lorsque la température de l'échantillon est élevée.



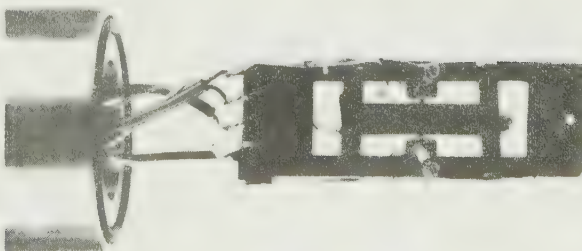
PH.[II.10 a]



PH.[II.10 b]



PH.[II.12]



PH.[II.11]

CHAPITRE III

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

Les propriétés électriques et magnétiques des matériaux étant liées à leur état structural, nous avons étudié, de ce point de vue, l'évolution des dépôts de nickel phosphore, en fonction de la quantité de métalloïde présente et du traitement thermique subi (recuits sous vide de 10^{-6} torr à 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, températures pour lesquelles la résistance des lames diminue rapidement pour atteindre un palier [76]).

I.- RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les dépôts les plus épais, décollés de leur support, ont été exposés au rayonnement $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ d'un diffractomètre C.G.R. θ 60 muni d'un dispositif de pas à pas permettant un arrêt du compteur tous les 1/100 de degré ; le comptage s'effectuant durant 100 s.

Les figures (III.1) et (III.2) représentent des diagrammes obtenus à partir d'un spécimen contenant 7 % de phosphore en masse⁽¹⁾ et recuit respectivement à 200°C et 400°C.

Les photographies (III.5) et (III.6) sont relatives à des micrographies et des microdiffractions réalisées au microscope électronique sur un fragment de film d'épaisseur 300 Å, de même composition et ayant subi les mêmes traitements thermiques que le précédent.

II.- INTERPRETATION

L'examen des diagrammes de diffraction X et des clichés de microdiffraction des dépôts recuits à 100°C ou 200°C, révèle l'existence

(1) Sauf indication contraire les taux de phosphore présent dans le nickel sont exprimés en masse

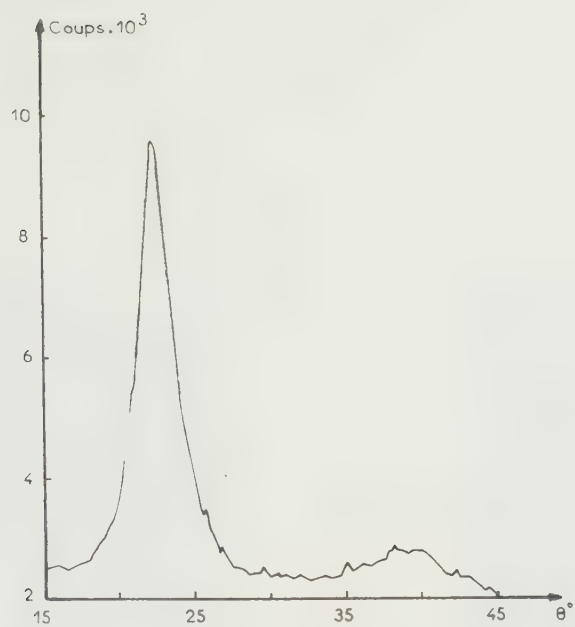


Fig. III.1

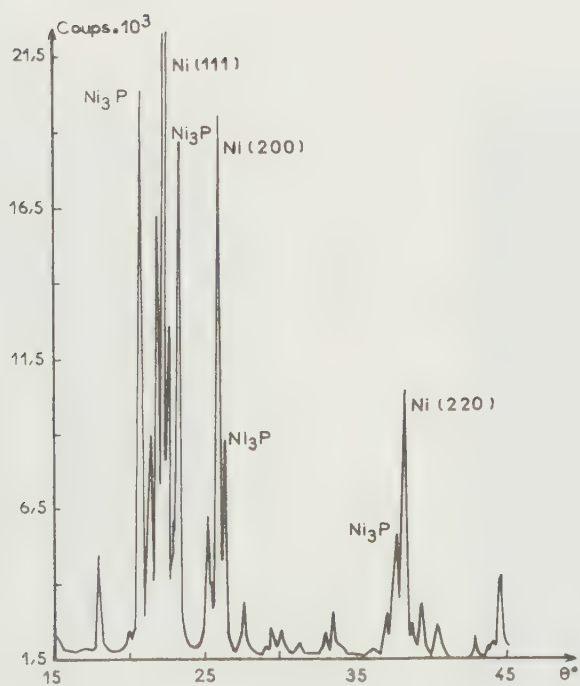
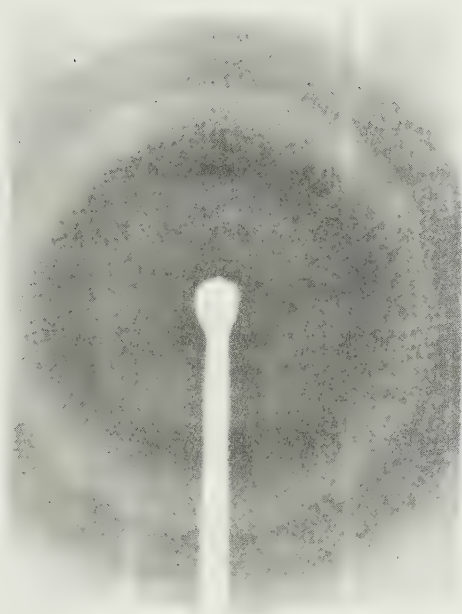


Fig. III.2

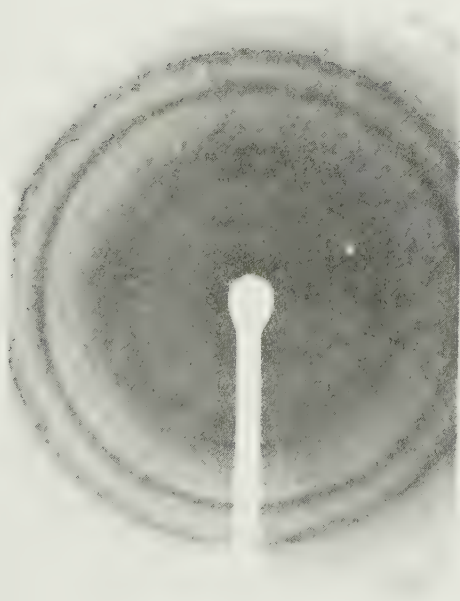


PH.[111.5a]

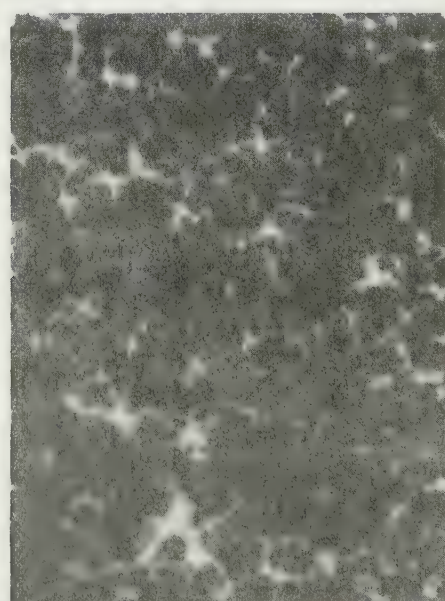


PH.[111.5b]

G = 20500



PH.[111.6a]



PH.[111.6b]

G = 20500

de raies larges et diffuses plus ou moins bien résolues. Cet aspect caractérise une structure microcristallisée, ou un état amorphe.

Goldenstein et ses collaborateurs [53] , puis Marton [77] , pensent que l'alliage nickel phosphore obtenu par voie chimique et contenant de 7 à 10 % de phosphore en masse , "présente la structure d'une substance solide amorphe avec un désordre atomique semblable à celui d'un liquide", quels que soient son épaisseur et le support sur lequel il est déposé.

Graham et ses collaborateurs [78] [79], concluent que "l'alliage contenant moins de 7 % de phosphore peut être considéré comme une solution sursaturée de phosphore dans le nickel cristallisé".

Dixmier [80], étudiant le nickel Kanigen (9,5 % P en poids), considère le phosphore en solution solide dans le nickel. Le motif élémentaire, Ni_3P obtenu par recuit n'est pas encore constitué, mais il en est voisin.

Pour Urai [81], il existe un réseau cubique face centré jusqu'à un taux voisin de 4 % de phosphore, qui fait place à un état amorphe au delà de 7 % de P.

Les résultats expérimentaux de Machizaud [82] conduisent à une conclusion analogue.

Les études électrique et magnétique apportent des précisions supplémentaires que nous tenterons d'interpréter.

Lorsque la température de recuit est supérieure à 260°C, les diagrammes de rayons X font apparaître les raies (111), (200), (220) du nickel cristallisé ainsi que celles du phosphore de nickel Ni_3P , à l'exclusion de toute autre. Ces deux phases sont entièrement précipitées lorsque la température de recuit atteint 400°C ; leur coexistence est également révélée par le diagramme binaire NiP de Konstantinow [83], [84], Fig. (III.7).

La fig. (III.3) montre, toutes choses égales par ailleurs, que l'intensité de la raie (111) du nickel (phases précipitées) décroît linéairement avec le taux de phosphore. La droite considérée intercepte l'axe des abscisses lorsque ce dernier atteint 15 %. Inversement, la raie la plus intense de Ni_3P (231) , croît proportionnellement à la quantité de phosphore présent dans le matériau.

Koenemann [85] et Rundquist [86], ont montré que la structure de Ni_3P est du type Fe_3P , c'est à dire, formée d'une chaîne de tétradécaédrons (prismes à bases triangulaires dont les faces rectangulaires sont les bases de trois demi-octaèdres) Fig.(III.8). Les auteurs donnent respectivement pour paramètres de la maille ; $a = 9,01 \text{ \AA}$, $c = 4,42 \text{ \AA}$; $a = 8,954 \text{ \AA}$, $c = 4,386 \text{ \AA}$. Dans cet assemblage, repris par Machizaud [82], le phosphore s'entoure de 9 atomes de nickel : 6 aux sommets du prisme et 3 en avant de chaque face, les distances Ni-Ni et Ni-P sont données en annexe de la figure.

L'analyse thermique différentielle [87], montre que le changement de phase du nickel phosphore en Ni_3P et Ni est exothermique, observation compatible avec une transformation du type désordre-ordre avec perte d'énergie libre, et que la chaleur de réaction est fonction du pourcentage en phosphore. Soit $8,9 \text{ kcal/mole}$ de Ni_3P pour un alliage contenant moins de 8 % de phosphore et $5,9 \text{ kcal/mole}$ pour 10 % P et plus. Ces résultats représentent respectivement 17 % et 11 % de la chaleur de formation de Ni_3P mesurée par Weibke et Schrag ($48,4 \text{ kcal/mole}$) [88] .

Randin [87] émet alors l'hypothèse, qu'au cours de l'oxydo-réduction en phase liquide, une certaine quantité de phosphore se trouve liée au nickel, préalablement à tout traitement thermique. La chaleur de réaction moins élevée pour les alliages riches en phosphore, n'est compatible qu'avec une plus grande quantité de phosphore ayant déjà réagi avec le nickel.

En prenant les rayons atomiques du nickel et du phosphore respectivement égaux à $1,24 \text{ \AA}$ et $1,28 \text{ \AA}$, Randin montre, à partir de la modification des paramètres du réseau, que la solubilité du phosphore dans le nickel est très faible, elle est évaluée à 0,5 %. Koenemann [85] trouve expérimentalement 0,17 % atomique soit P $\neq$ 0,1 % masse.

Afin de différencier les deux états mis en évidence au cours des recuits successifs, par les rayons X, nous conviendrons d'appeler "domaine I" le premier type de traitement (recuit entre 20°C et 200°C), le "domaine II" correspondant alors à la substance recuite à 400°C .

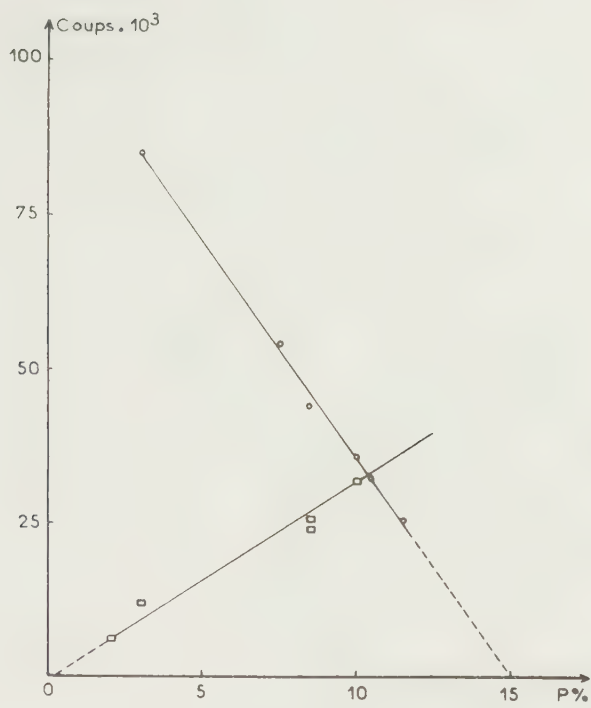


Fig. III. 3 o o Intensité de la raie 111 Ni
recuit à 400°C - lames préparées à 20°C

Fig. III. 4 □ □ Intensité de la raie Ni_3P f(P%)
recuit à 400°C

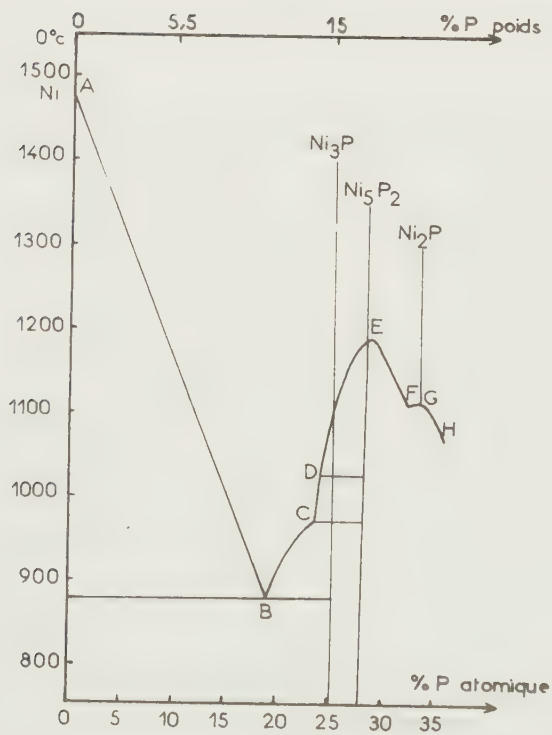
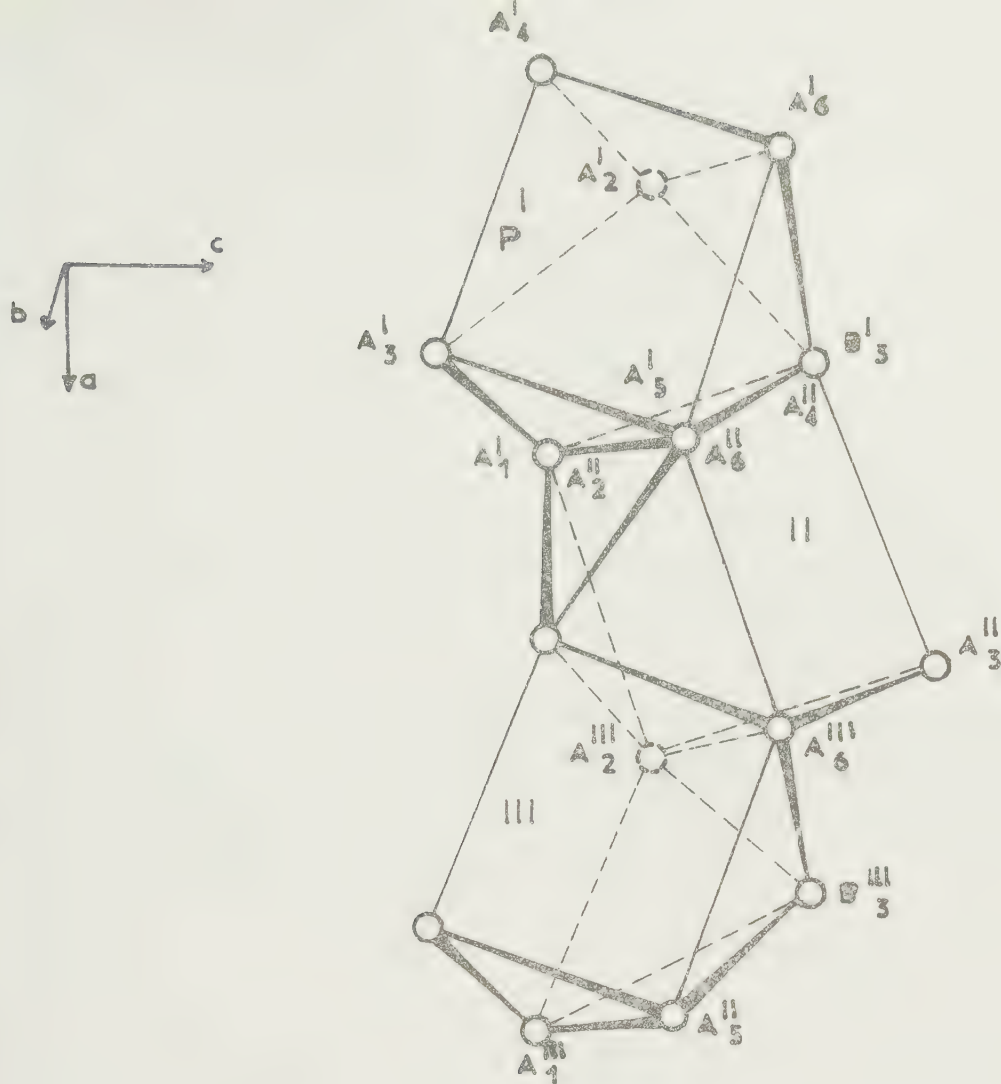


Fig. III. 7



Les distances sont portées en Å

A1A3 = A3A5	2,97	B1A1 = B2A3	2,55
A1A5	2,49	B1A2 = A4A6	2,58
A2A4	2,86	B1A3 = B2A5	2,52
A2A6	2,71	B1A4	2,82
A4A6 = B1A2	2,58	B2A4	2,73
A1A2	3,39	B2A6	2,68
A3A4	2,91	B3A1 = B3A5	2,65
A5A6	3,49	B3A2	2,65
A1P	2,32	B3A6	2,62
A2P	2,29	B1P	2,28
A3P	2,33	B2P	2,34
A4P	2,22	B3P	2,29
A5P	2,34		
A6P	2,21		

Fig. III. 8

ETUDE MAGNETIQUE

L'aspect théorique de l'effet Hall nous a montré que la détermination précise des constantes R_0 et R_1 , nécessitait la connaissance de l'aimantation du matériau (relations I.48 et I.50).

Plusieurs séries de mesures ont été effectuées à différentes températures, à l'aide d'un magnétomètre du type "Foner", sur des dépôts épais de nickel phosphore, décollés de leur support. Les erreurs expérimentales sont de l'ordre de 1 %.

Nous noterons dans tout ce qui suit :

- . T_M température à laquelle nous mesurons une grandeur.
- . T_R température de recuit du matériau.

Si $T_R < 400^\circ\text{C}$, le dépôt est dans un état métastable, nous aurons en général $T_M < T_R$, les phénomènes étudiés sont alors réversibles.

I.- VARIATION DE L'AIMANTATION AVEC LE RECUIT.

Les courbes de la Fig.(III.9) montrent l'évolution de l'aimantation $J(\text{A/m})$, mesurée à 20°C , d'un échantillon de nickel phosphore (10 % P), en fonction du champ B appliqué et pour différentes températures de recuit (de 20 à 400°C). L'aimantation, très faible au départ, croît au fur et à mesure du recuit, atteint un maximum après traitement thermique sous vide à 400°C . Les coudes de saturation s'affirment lorsque T_R augmente.

$J \cdot 10^5 \text{ A/m} \quad \bullet \quad \circ \quad +$
 $J \cdot 10^4 \text{ A/m} \quad \triangle \quad \blacktriangle$

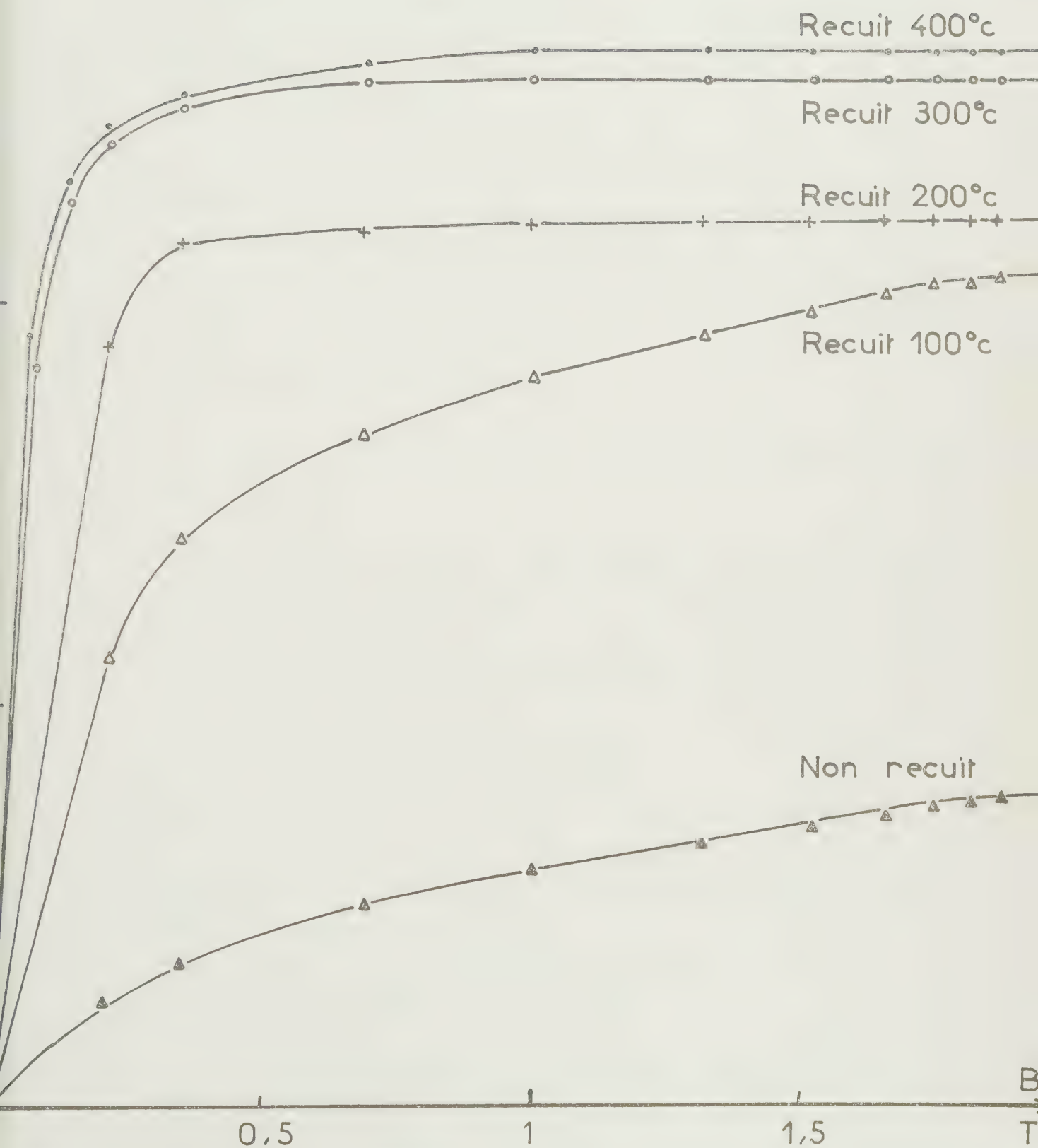


Fig. III. 9

L'étude cristallographique montre que, lors de sa formation, le matériau est désordonné. Cet état peut expliquer la faible valeur de J observé sur le dépôt non recuit. Les traitements thermiques successifs entraînent une création progressive d'ordre à l'origine de la croissance de l'aimantation. Un comportement analogue a été observé sur des films de nickel manganèse [89].

Nous pouvons également constater que cette organisation va de pair avec une augmentation de la dimension des grains. Maeda [90] a montré que dans le nickel phosphore faiblement recuit, leur diamètre décroît très rapidement en fonction de la concentration en métalloïde, il est de l'ordre de 50 Å pour 3 % atomique de P. Machizaud [82] a fait la même observation et conclut qu'après recuit à 400°C, la taille des cristaux est voisine de 500 Å.

Néel [91] a montré, qu'à une température donnée, l'aimantation d'un grain ne dépend que de son volume V .

Si l'on considère une collectivité de particules suffisamment proches les unes des autres pour qu'il y ait des interactions magnétiques entre elles, tout se passe comme si les moments magnétiques $m = J_s \cdot V$ étaient distribués dans toutes les directions. L'aimantation d'un grain placé dans un champ d'induction effectif B_e est : [30], [92]

$$J = J_s \left(\coth \frac{m \cdot B_e}{k_B \cdot T} - \frac{k_B \cdot T}{m \cdot B_e} \right) \quad (\text{III.1})$$

où k_B est la constante de Boltzman, T la température absolue.

$B_e = \mu_0 (H_i + W \cdot \langle J \rangle)$, H_i est le champ magnétique à l'intérieur de l'échantillon, $W \cdot \langle J \rangle$ traduit l'action de l'ensemble des grains sur une particule donnée.

W est un coefficient caractéristique du matériau, $\langle J \rangle$ l'aimantation globale de l'échantillon.

Pour un ensemble de N particules par unité de volume, cette dernière grandeur est équivalente à :

$$\langle J \rangle = \frac{\mu_0 \cdot N \cdot J_s^2 \cdot \langle V^2 \rangle}{3k_B \cdot T - \mu_0 \cdot N \cdot W \cdot J_s^2 \cdot \langle V^2 \rangle} \cdot H_i \quad (\text{III.2})$$

elle dépend donc étroitement du volume V d'un grain dont la valeur moyenne sur l'ensemble des particules est $\langle V \rangle$. Il n'est donc pas étonnant de constater une croissance de l'aimantation après une succession de recuits, alors que l'étude structurale met en évidence une augmentation de la taille des grains.

II.- VARIATION DE L'AIMANTATION AVEC LE POURCENTAGE EN PHOSPHORE

A - Résultats expérimentaux.

L'aimantation à saturation J_s , des alliages nickel phosphore, est portée Fig. (III.10a) en fonction de la concentration en métalloïde, les mesures ayant été réalisées dans les conditions suivantes :

- a - courbe I, dépôts non recuits, $T_M = 20^\circ\text{C}$
- b - courbe II, après traitement thermique à 400°C , $T_M = 20^\circ\text{C}$
- c - courbe III, alliages recuits à 400°C , $T_M = -269^\circ\text{C}$ ($4,2^\circ\text{K}$)

Kotelnikov et Makarov [93] ont remarqué que des films de nickel phosphore, fraîchement préparés, très riches en métalloïde, ne possèdent pas de propriétés ferromagnétiques. Cette observation se trouve justifiée courbe I où nous pouvons constater que J_s des dépôts contenant plus de 10 % P est quasiment nulle.

Après recuit à 400°C , le matériau est cristallisé, J_s est une fonction linéaire décroissante de la concentration en élément non ferromagnétique (courbes II et III).

L'extrapolation de ces droites conduit respectivement à :
 J_s (0 % P ; 20°C) = $4,25 \cdot 10^5 \text{ A/m}$, J_s (0% P ; $4,2^\circ\text{K}$) = $4,8 \cdot 10^5 \text{ A/m}$ et
 J_s (15% P) = 0 pour $T_M = 20^\circ\text{C}$ et $T_M = -269^\circ\text{C}$ ($4,2^\circ\text{K}$). Les deux premières valeurs sont assez voisines de l'aimantation à saturation du nickel pur à la température considérée ; comme en témoignent les résultats condensés dans le tableau (III.1)

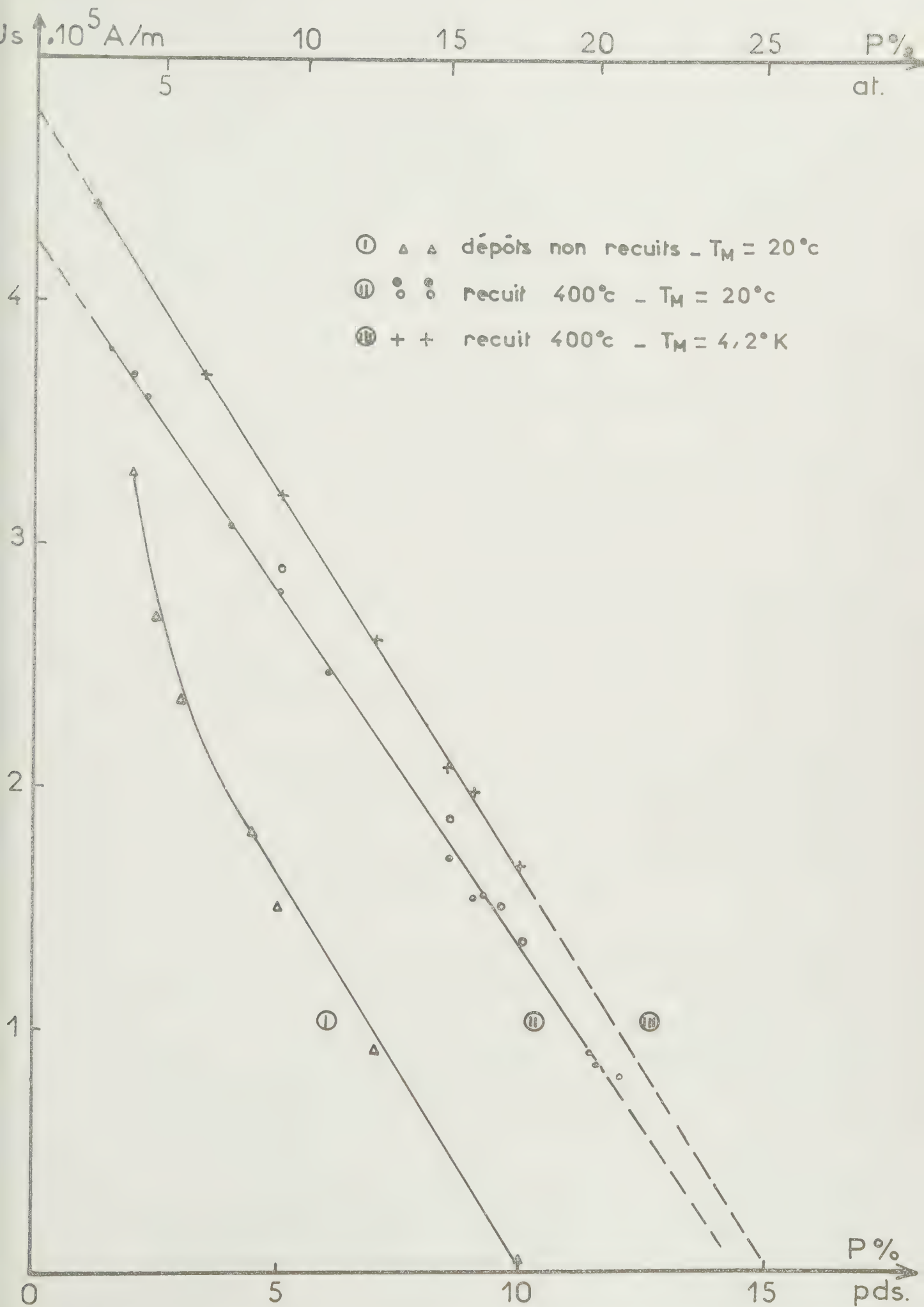


Fig. III - 10 a

Auteurs	J_s (Ni, 4, 20°K) $\cdot 10^5$ A/m	J_s (Ni, 20°C) $\cdot 10^5$ A/m
Vergne [94]	5,2	4,9
Weiss [95]	5,2	4,92
Don Kirkham [96]		4,91
Drigo [97]	5,1	
Kittel [98]	5	

- TABLEAU (III.1)

La composition 15 % de phosphore (25 % atomique), correspond au phosphure de nickel Ni_3P , qui présente un paramagnétisme de Pauli [99].

B - Interprétation des résultats obtenus à 4,2°K sur les dépôts cristallisés.

Les moments magnétiques des alliages de nickel avec certains métaux (Cu, Pt, Zn) ou métalloïdes (Si) sont connus comme étant des fonctions décroissantes de la concentration x et de la valence z de l'élément ajouté [92]. Le phénomène est lié au fait que les électrons du soluté remplissent la couche 3d du nickel.

La droite III de la Fig.(III.10) montre que cette loi est qualitativement valable dans le cas du nickel phosphore. Cependant, l'étude aux rayons X des dépôts cristallisés, met en évidence la coexistence de deux phases. L'une constituée par le phosphure de nickel Ni_3P , paramagnétique, l'autre étant du nickel pur que nous supposons non lié au phosphore. Les atomes du métal seraient donc à l'origine du ferromagnétisme.

Dans cette hypothèse, connaissant l'aimantation à saturation de l'alliage, nous pouvons calculer J_s relative à la phase nickel et la comparer aux valeurs expérimentales données dans le paragraphe précédent

Considérons par exemple, le dépôt de composition 85 % atomique de nickel, 15 % at. de phosphore. Si tout le phosphore est engagé dans le phosphure Ni_3P , il mobilise 45 atomes de nickel. L'aimantation à saturation de l'alliage $J_s = 2,1 \cdot 10^5 \text{ A/m}$ est due aux 40 atomes de métal restant ; donc $J_s (\text{Ni}; 4,2^\circ\text{K})$ de la phase nickel est :

$$J_s (\text{NiII}; 4,2^\circ\text{K}) = 5,2 \cdot 10^5 \text{ A/m}$$

Le nombre de magnétons de Bohr n_o par atome de nickel peut être déduit de la relation (III.3) [98].

Il est alors comparé à la valeur n'_o calculée en considérant qu'un atome de nickel pur apporte une contribution de 0,6 magnéton de Bohr.

$$J_s (\text{alliage}, 0^\circ\text{K}) = N \cdot \mu_B \cdot n_o \quad (\text{III.3})$$

N est le nombre d'atomes par unité de volume

μ_B est le magnéton de Bohr

Reprenons l'exemple précédent et raisonnons sur un atome. Dans cet alliage, 0,4 atome de nickel contribue à l'aimantation, son apport est donc $n'_o(\text{II}) = 0,6 \times 0,4 = 0,24$ magnéton de Bohr, n_o calculé à partir de (III.3) est $n_o(\text{II}) = 0,26$.

L'ensemble des résultats est porté dans le tableau (III.2), l'accord entre les valeurs des grandeurs (J_s ; n_o) mesurées et calculées semble satisfaisant. Notons cependant que $n'_o(\text{II})$ est inférieur à $n_o(\text{II})$ à partir de 15 % at. de P et que J_s de la phase nickel s'accroît.

Les écarts peuvent s'interpréter en considérant avec Machizaud [82] la présence de défauts et de fautes d'empilements dans la structure proposée Fig. (III.8).

Dans ces conditions, certaines liaisons Ni-P peuvent s'affaiblir, les atomes de nickel correspondant possèdent alors un moment magnétique qui intervient dans la mesure et non dans le calcul.

Composition atomique		$J_s(4,2^\circ K)$ de l'alliage $\cdot 10^5 A/m$	$J_s(II.4,2^\circ K)$ du nickel non lié $\cdot 10^5 A/m$	$n_o(II)$ mesuré	$n_o'(II)$ calculé
Ni %	P %				
100	0	5	5	0,6	0,6
97,5	2,5	4,4	4,88	0,52	0,54
93,56	6,44	3,7	4,98	0,44	0,44
89,1	10,9	2,9	5,14	0,35	0,34
85	15	2,1	5,2	0,26	0,24
82,5	17,5	1,62	5,4	0,20	0,18
78	22	0,67	5,5	0,08	0,07
75	25	0	0	0	0

- TABLEAU(III.2) -
L'indice (II) indique que les grandeurs sont relatives au domaine II

C - Mesures d'aimantation sur les dépôts recuits à 200°C

L'aimantation à saturation $J_s(T_M = 4,2^\circ\text{K})$ des dépôts recuits à 200°C, est portée dans le colonne 3 du tableau (III.3).

Nous observons toujours une décroissance linéaire de cette grandeur en fonction de la concentration en phosphore.

La valeur extrapolée à 0 % P conduit à:
 $J_s(0\% \text{ P} ; 4,2^\circ\text{K}) = 4,07 \cdot 10^5 \text{ A/m}$; nous trouvons toujours $J_s(15\% \text{ P}; 4,2^\circ\text{K}) = 0$

Composition atomique		$J_s(4,2^\circ\text{K})$ de l'alliage $\cdot 10^5 \text{ A/m}$	$J_s(4,2^\circ\text{K})$ du nickel $\cdot 10^5 \text{ A/m}$	$n_o(I)$ mesuré	$n_o'(I)$ calculé	$n_o''(I)$ calculé
Ni %	P %					
100	0	4,15	4,15	0,48	0,48	0,48
93	7	3	4,10	0,36	0,35	0,36
90	10	2,52	4,10	0,30	0,29	0,30
85	15	1,7	4,20	0,21	0,19	0,20
80	20	0,83	4,15	0,095	0,096	0,08

- TABLEAU (III.3)

Comme précédemment, nous avons calculé J_s rapportée à la phase nickel de l'alliage (colonne 4), nous trouvons une valeur moyenne voisine
 $J_{s_I}(\text{Ni}) = 4,15 \cdot 10^5 \text{ A/m}$.

Il semble donc que, si l'on se réfère au domaine I (recuit 200°C), le nickel pur, pris dans cet état, à ordre local macroscopiquement monphasé, soit caractérisé par un nombre de magnétons de Bohr par atome inférieur à celui du nickel pur associé au domaine II. En effet, si nous considérons 0,6 magnéton de Bohr par atome de nickel et en raisonnant comme dans le cas de la substance cristallisée, les valeurs de $n_o'(I)$ calculées, qui ne sont pas données dans le tableau (III.3), sont supérieures

res à $n_o(I)$ mesuré, relation (III.3) , porté colonne 5. Ceci traduirait le fait, à priori prévisible, que l'aimantation à saturation du nickel pur est largement dépendante de sa structure en particulier de sa cristallinité.

Or Livesay et Scheibner [100] ont observé que, à une température donnée, l'aimantation à saturation des films minces de nickel faiblement recuits (250°C), est inférieure à celle mesurée après traitement thermique pendant plusieurs heures au delà du point de Curie.

Les micrographies révèlent, comme dans le cas du nickel phosphore [82], que les lames sont constituées, dans le premier stade, par des agglomérats sphériques, qui prennent la forme de cristallites réguliers après recuit au delà de T_c .

Nous avons cité précédemment plusieurs théories [101] à [104] justifiant le fait que l'aimantation à saturation d'une collectivité de fines particules soit plus faible que celle du matériau massif.

Dans le cas du nickel, ces hypothèses sont confirmées par l'expérience. L'aimantation à saturation entre 4,2°K et 400°K de films de nickel, d'épaisseur 70 Å est inférieure à $5,1 \cdot 10^5$ A/m [97], [105] à [108] ; l'écart atteint 15 à 20 % à la température ambiante. Ainsi, la valeur extrapolée de l'aimantation à saturation du nickel $J_{sI}(Ni) = 4,15 \cdot 10^5$ A/m, soit $n_o(I) = 0,48$ magnéton de Bohr par atome, se rapportant à des grains de diamètre moyen 50 Å (domaine I, recuit inférieur à 200°C), ne semble pas aberrante.

Si nous supposons, à partir des résultats de l'analyse thermique différentielle [87], que l'arrangement atomique conduit aux deux phases Ni et Ni_3P , nous pouvons alors calculer, comme dans le cas des dépôts cristallisés, le nombre de magnétons de Bohr effectif $n'_o(I)$ du nickel dans l'alliage considéré sous cet état.

Ainsi, le dépôt (10 % at. P ; 90 % Ni) possède une aimantation à saturation $J_s = 2,52 \cdot 10^5$ A/m ce qui correspond à $n_o(I)$ mesuré = 0,30.

J_s est créé par $\frac{60}{100}$ atomes de nickel libre ; donc, $n'_O(I)$ calculé est : $0,6 \times 0,48 = 0,29$. Les autres résultats sont donnés dans la colonne 6 du tableau (III.3) : la concordance n'est pas fortuite.

Dans le domaine I, nous pouvons également considérer que l'alliage est monophasé et admettre qu'il existe un comportement statistique moyen, commun à tous les atomes de nickel. Si l'environnement du métalloïde est tétradécaédrique comme nous l'avons vu dans l'étude cristallographique [82], les 9 atomes de nickel qui le constituent appartiennent à 3 motifs. Tout se passe donc comme si, en moyenne, un phosphore s'entourait de 3 nickel.

D'après Albert et Kovac [99], il est probable que le métalloïde apporte 5 électrons. Une fraction de ceux-ci comble la sous couche 3d antiparallèle d'un atome de nickel, ce qui diminue d'autant son nombre de magnétons de Bohr.

Dans l'exemple précédent, le phosphore apporte en moyenne $\frac{5 \times 10}{90 \times 3} = 0,18$ électrons à un atome de nickel dont le n_o devient ainsi 0,30 qui correspond à la valeur déterminée expérimentalement.

Les résultats relatifs à cette analyse, sont portés dans la colonne 7 du tableau (III.3).

La comparaison des nombres portés dans les colonnes 5, 6 et 7 de ce tableau et caractérisant les grandeurs mesurées et calculées, précise la validité des hypothèses de départ. En particulier, l'arrangement atomique retenu par Machizaud [82], paraît rendre compte des propriétés magnétiques du matériau recuit à 200°C.

III.- Variation de l'aimantation avec la température.

L'aimantation à saturation des dépôts cristallisés, mesurée à différentes températures entre l'hélium liquide et 200°C, est donnée Fig.(III.10). J_s décroît lorsque T_M augmente et la variation est comparable à celle observée sur le nickel pur [92], [105].

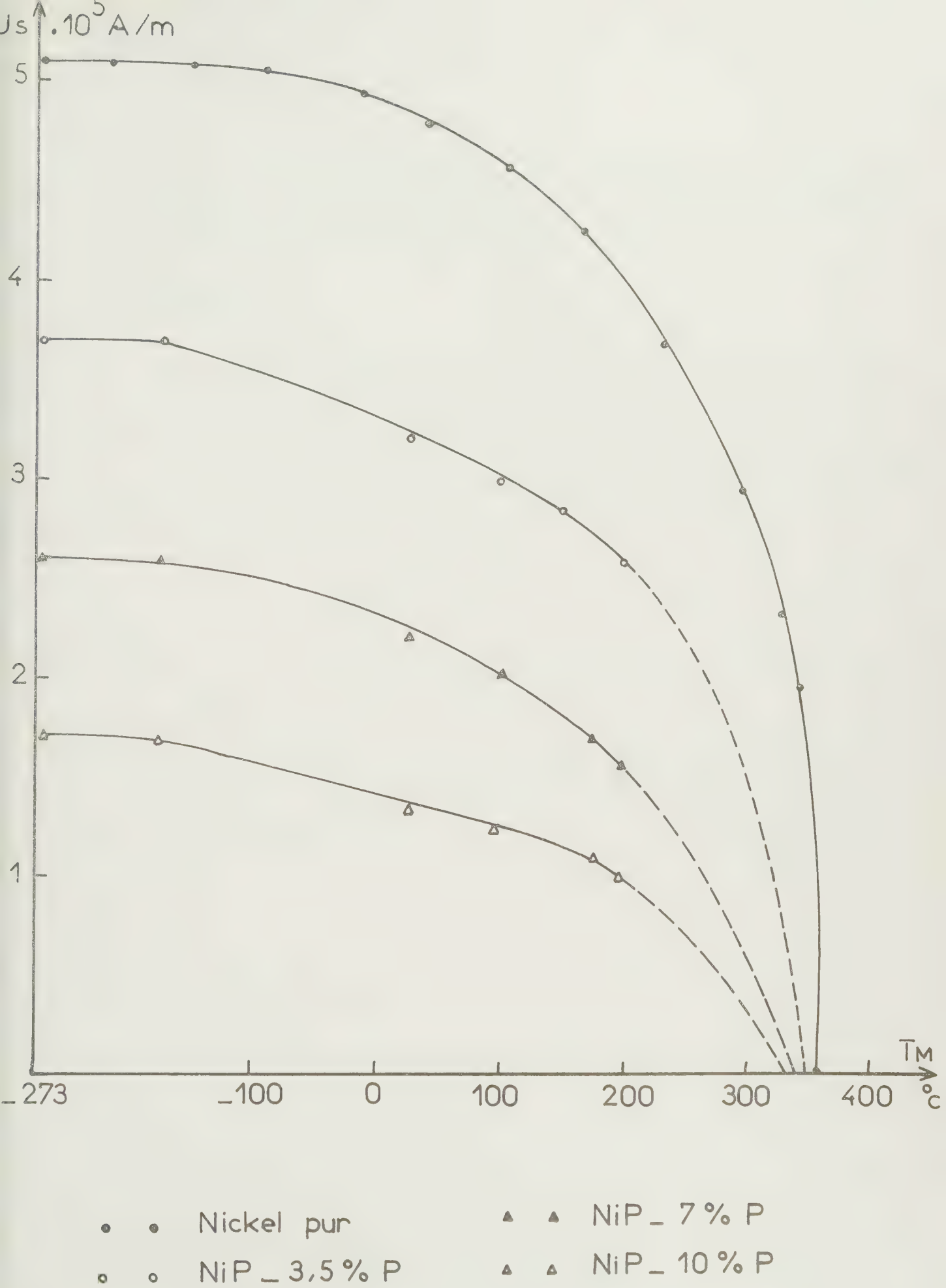


Fig_ III - 10 b

Les mesures de résistivité électrique nous ont permis d'extrapoler les courbes au delà de 200°C, (parties en tirets). Nous en détaillerons le processus dans les paragraphes suivants.

IV.- CONCLUSION

Les mesures d'aimantation réalisées sur différents alliages de nickel phosphore préparés par oxydo-réduction, mettent en évidence le rôle du métalloïde comme inclusion non magnétique. Son comportement paraît correspondre aux prévisions théoriques de Ciobanu et Vazakas [109]. Ces auteurs montrent en effet que, l'adjonction d'une impureté dans un cristal ferromagnétique, entraîne :

- . une diminution de T_c avec la concentration de l'élément dissous
- . une décroissance de J_s et il existe une concentration d'impureté pour laquelle $J = 0$.

A l'état original, le matériau riche en métalloïde peut ne pas être ferromagnétique. Son aimantation est conditionnée par la grosseur des grains qui atteignent leur taille critique après un recuit au delà de la température de Curie.

ETUDE ELECTRIQUE

La relation (I.52) nous permet de comparer la théorie de l'effet Hall d'un corps ferromagnétique à l'expérience. Il est nécessaire de connaître la résistivité électrique ρ_e du matériau.

Cette grandeur a été étudiée sur les échantillons de Hall. Deux cas sont possibles :

- a) La résistance d'un film de forte épaisseur est inférieure à une centaine d'ohms ; la mesure est faite à l'aide du potentiomètre surpréci AOIP (§ II.C) en comparant la tension aux bornes du film à celle donnée par une résistance étalon parcourue par le même courant.
- b) la résistance est supérieure à 100 Ω , nous utilisons un pont de wheatstone classique AOIP, B9R associé à un galvanomètre AOIP, G. 223.

Quelle que soit la méthode utilisée, la précision est de l'ordre de 10^{-3} . Pour chaque type d'alliage, nous avons effectué des montées linéaires en température, avec une vitesse de chauffe de $1,5^\circ\text{C}$ par minute. La valeur de la résistance est enregistrée en permanence à l'aide d'un appareil MECI 60 000 S.13. Notons que dans le calcul de la résistivité, la principale cause d'erreur est la détermination de l'épaisseur (§ II.D), la précision ne dépassant pas alors 10^{-2} .

La Fig. (III.11) montre l'évolution de la résistivité électrique, d'une lame de 900 Å, contenant 7 % de phosphore, en fonction de la température (de 20 à 425°C).

Nous constatons que le dépôt subit une série de transformations irréversibles au voisinage de 100, 200, 300, 380°C . Le comportement étant identique quelle que soit la composition de l'alliage, les propriétés des lames sont étudiées après recuit sous vide de 10^{-6} torr et stabilisation aux températures T_R précédentes. La stabilisation électrique est considérée comme suffisante, lorsque $\frac{\Delta R}{R}$ est inférieur à $2 \cdot 10^{-3}$ par heure. Les temps de stabilisation étudiés par Machizaud [110] [111] varient de 60 à 10 heures suivant la température T_R choisie (200 ou 400°C).

Après traitement thermique, l'évolution de la résistance est quasi réversible entre 20°C et T_R . La lame de la Fig. (III.11) ayant été recuite à 400°C , sa résistance prend sensiblement les mêmes valeurs au cours d'une montée et d'une descente en température entre 20 et 400°C .

Ces conditions étant fixées, nous pouvons étudier l'influence de la structure (recuit), du taux de phosphore et de l'épaisseur de l'échantillon sur sa résistivité et son coefficient de température.



Fig. III. 11

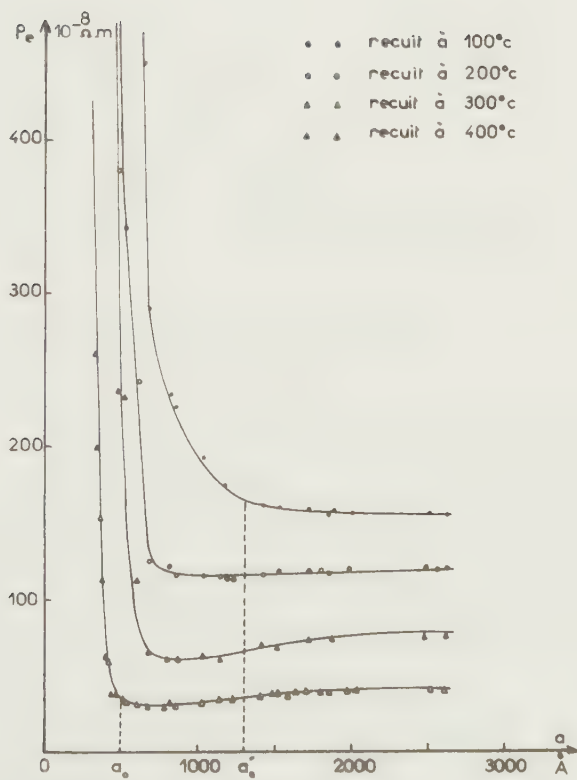


Fig. III. 12

I.- RESISTIVITE DES DEPOTS DE NICKEL PHOSPHORE

1 - Effet des recuits

L'observation de la Fig.(III.12) où nous avons représenté la résistivité ($T_M=20^\circ\text{C}$) des lames contenant 10 % de phosphore, en fonction de leur épaisseur a , après les différents recuits, conduit aux remarques suivantes.

Les traitements thermiques successifs s'accompagnent d'une diminution de ρ_e . Ce comportement, identique pour tous les échantillons, quelle que soit leur richesse en métalloïde, a été observé sur des alliages du même type [112] [113] et sur le nickel pur [114].

Cette évolution s'explique par l'organisation structurale progressive en fonction de la croissance de T_R et révélée par l'examen des substances aux rayons X.

A la température ordinaire, quelle que soit la richesse en phosphore, la résistivité du dépôt fraîchement préparé est quatre à cinq fois supérieure à celle correspondant aux phases cristallines stables obtenues par recuit à 400°C , Fig. (III.11) et tableau (III.2). Les alliages amorphes obtenus par trempe ultra rapide des éléments fondus [113] possèdent ce même caractère. Il peut être attribué à l'existence d'une structure initiale fortement désordonnée.

2 - Influence de l'épaisseur

La résistivité des lames de nickel phosphore augmente rapidement lorsque l'épaisseur a diminue. Nous pouvons le remarquer sur la Fig.(III.13) où ρ_e ($T_M = 20^\circ\text{C}$) des échantillons cristallisés (recuits à 400°C) est donnée en fonction de a pour un taux de phosphore (0 ; 3,5 ; 7 ; 10 %) fixé. La résistivité du nickel massif

$$\rho_\infty (\text{Ni}) = 7,5 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$$

est déduite des travaux de Le Bas [114] et de Reale [115]. L'ouvrage

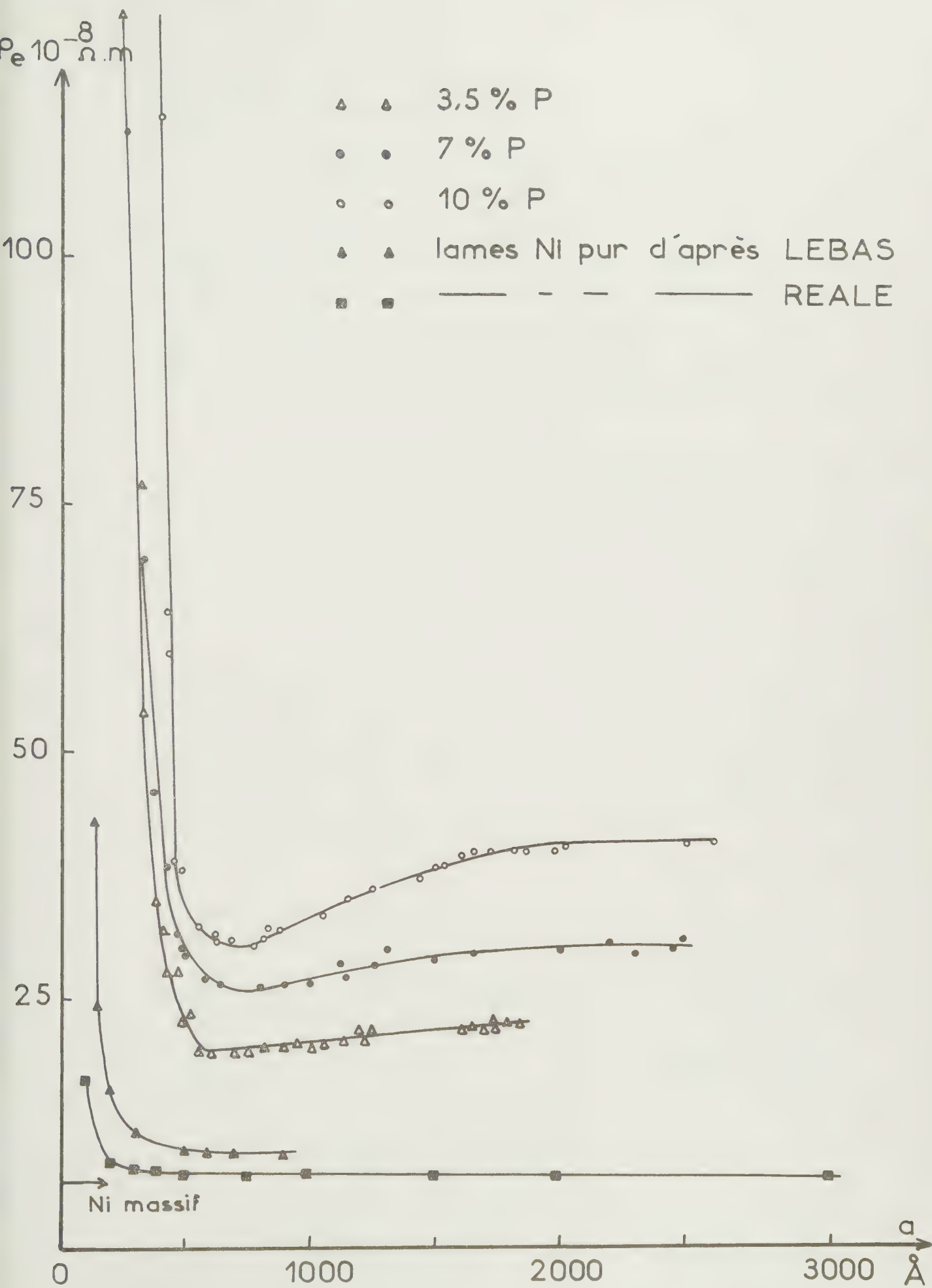


Fig. III.13

Handbook of Physics and Chimie [116] donne

$$\rho_{\infty} (\text{Ni}) = 6,84 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$$

Les courbes sont comparables à celles obtenues à partir des films de nickel [114], [115] ayant subi le même traitement. Cependant, la croissance quasi verticale de la résistivité se produit pour des épaisseurs inférieures à une valeur limite $a_0 \approx 500 \text{ \AA}$, a_0 étant lui-même très supérieur à la valeur correspondante a_1 du métal pur ; $100 \text{ \AA} < a_1 < 200 \text{ \AA}$. Le phosphore n'est pas étranger à ce comportement.

De même sur la Fig.(III.12), il est aisé d'observer la coagulation produite par le recuit des films ; a_0 passe de 700 à 500 $\text{\AA}$ pour une matrice à 10 % de phosphore successivement traitée à 100 ; 200 ; 300 ; 400°C. La diffusion du métalloïde et la démixion des phases se traduit par une accentuation du changement de pente en a_0 qui devient de plus en plus brutal. On dit qu'il y a effet de lame mince.

Il est bien connu que la structure de films très minces est, constituée d'amas séparés par un milieu intermédiaire composé de gaz adsorbés et d'impuretés. Un modèle simple a été imaginé par Volger [62] . Les cristaux sont des parallélépipèdes à base carrée de côté l_1 , d'épaisseur a , de résistivité ρ_1 , séparés par un réseau de résistivité $\rho_2 \gg \rho_1$, de largeur $l_2 \ll l_1$ Fig.(III.14a et b).

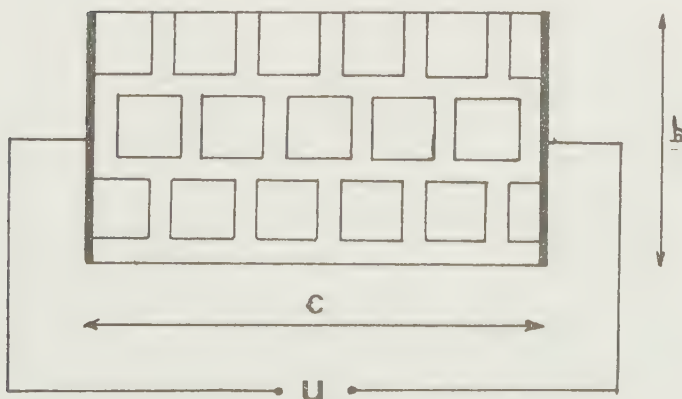


Fig.[III.14a]

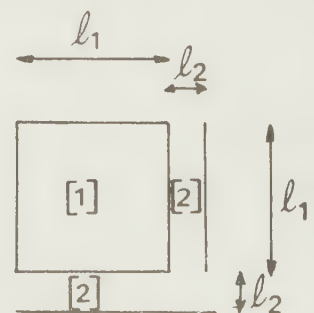


Fig.[III.14b]

Une cellule élémentaire de résistance R_c , est schématisée par trois milieux de résistances respectives :

$$R_1 = \frac{\rho_1}{a} ; R_2 = \rho_2 \frac{\ell_2}{\ell_1 \cdot a} ; R_3 = \rho_2 \frac{\ell_1 + \ell_2}{\ell_2 \cdot a} \quad (\text{III.4})$$

a étant toujours l'épaisseur du film.

R_c est donc l'équivalent de R_1 , R_2 en série, en parallèle sur R_3 . Sur la longueur de la lame, il y a $\frac{c}{\ell_1 + \ell_2}$ cellules qui engendrent une bande de résistance $R_c \cdot \frac{c}{\ell_1 + \ell_2}$ et $\frac{b}{\ell_1 + \ell_2}$ bandes placées côte à côte, c'est à dire en parallèle, forment le film dont la résistance totale est :

$$R_f = R_c \cdot \frac{c}{\ell_1 + \ell_2} \cdot \frac{\ell_1 + \ell_2}{b}$$

et la résistivité [117]

$$\rho_f = \frac{\rho_2 \left(\frac{\ell_1 + \ell_2}{\ell_1} \right) \left(\rho_1 + \rho_2 \frac{\ell_2}{\ell_1} \right)}{\rho_2 \frac{\ell_1 + \ell_2}{\ell_2} + \rho_1 + \rho_2 \frac{\ell_2}{\ell_1}} = \frac{(1+\beta)(\rho_1 + \beta\rho_2)}{1+\beta+\beta^2 + \alpha\beta} = \gamma (\rho_1 + \beta\rho_2) \quad (\text{III.5})$$

avec $\beta = \frac{\ell_2}{\ell_1} ; \alpha = \frac{\rho_1}{\rho_2} \text{ et } \gamma = \frac{1+\beta}{1+\beta+\beta^2 + \alpha\beta}$

Aux faibles épaisseur, β croît et la contribution $\beta\rho_2$ due à la région intermédiaire peut devenir considérable étant donnée la valeur importante de ρ_2 .

Marton [118] a montré que la génération des dépôts de nickel phosphore chimique sur support de verre, s'effectue à partir d'ilôts qui croissent dans toutes les directions et se rejoignent pour former un film continu.

Goldenstein et ses collaborateurs [53], puis Lee [119] et Gutzeit [120], ont observé, au microscope métallographique, que les lames fraîchement préparées, possèdent un taux de phosphore élevé au niveau du support et que le métalloïde diffuse dans toute la couche dès le premier traitement thermique.

Ces considérations nous permettent d'interpréter l'allure des courbes des Fig. (III.12) et (III.13) en admettant que le modèle de Volger soit valable pour les films de NiP. Les îlots de résistivité ρ_1 étant constitués par des grains riches en métal, le milieu intergranulaire pouvant posséder un taux élevé de phosphore.

De ce fait, et compte tenu du désordre structural, au départ, le terme $\beta\rho_2$ est très grand ; la résistivité croît rapidement dès que l'épaisseur est inférieure à $a'_0 = 1200 \text{ \AA}$.

Au cours des recuits successifs, le phosphore diffuse, la taille des cristaux augmente [82], ℓ_2 diminue ainsi que β ; l'abscisse a'_0 se déplace vers le domaine des épaisseurs plus faibles (500 Å), comme nous l'observons sur la Fig.(III.12).

La Fig.(III.13) et le tableau (III.4) donnent la valeur de la résistivité ($T_M = 20^\circ\text{C}$) de films de nickel phosphore cristallisés, pour différentes épaisseurs et trois compositions. Nous constatons que pour $a < a_0$, ρ_e croît d'autant plus rapidement que la teneur en phosphore est importante. Les phases étant précipitées, les déformations du réseau imposées par le métalloïde, peuvent influencer sur le terme $\beta\rho_2$.

épaisseur % P		400 Å	300 Å	200 Å	150 Å	100 Å
3,5	$\rho_e (20^\circ\text{C})$ $\cdot 10^{-8} \Omega.\text{m}$	40	75	237	105500	∞
7	$\rho_e (20^\circ\text{C})$ $\cdot 10^{-8} \Omega.\text{m}$	45	90	596	176400	∞
10	$\rho_e (20^\circ\text{C})$ $\cdot 10^{-8} \Omega.\text{m}$	114	280	2350	285000	∞

- TABLEAU III.4. -

La résistivité électrique des lames de nickel phosphore pour une teneur en métalloïde donnée, est minimale entre 600 et 700 Å Fig. (III.13). Cet extrémum apparaît à la fin du traitement thermique Fig. (III.12), il est plus accentué lorsque la quantité de phosphore incluse est plus forte Fig. (III.13). Ceci suggère que, dans le domaine d'épaisseurs considéré, les couches minces de nickel phosphore s'ordonnent plus complètement que les autres. Tutovan [89] a fait les mêmes remarques à propos des films de nickel manganèse.

Le tableau (III.5) résume quantitativement l'évolution électrique d'échantillons de NiP de 2000 Å, en fonction de leur composition et du traitement thermique subi ; les valeurs de ρ_e sont rapportées à 20°C.

% P \ T_R		100°C	200°C	300°C	400°C
3,5	$\rho_e (20^\circ\text{C})$ $\cdot 10^{-8} \Omega.m$	95	65	60	22
7	$\rho_e (20^\circ\text{C})$ $\cdot 10^{-8} \Omega.m$	137	108	90	30
10	$\rho_e (20^\circ\text{C})$ $\cdot 10^{-8} \Omega.m$	158	122	75	41

- TABLEAU (III.5)

3) Influence du phosphore

Les deux tableaux précédents montrent que ρ_e des dépôts de nickel phosphore, croît avec la teneur en métalloïde.

La résistivité des couches épaisses est une fonction linéaire de cette concentration comme le prouve la Fig.(III.15), où ρ_e de films de 2000 Å, recuits à 400°C, est donnée en fonction de P % pour trois températures (20°C ; -80°C ; -195°C). Notons que les mesures de Brenner [59] et Schlesinger [121] réalisées à 20°C sur des échantillons analogues à ceux que nous avons étudiés, se placent convenablement sur la courbe correspondante résumant nos résultats.

Par extrapolation, chacune des droites coupe l'axe des ordonnées (ρ_e ; 0 % P) respectivement aux points A ; B ; C. La position de ces derniers doit normalement correspondre à la valeur de la résistivité, à la température considérée, d'une lame de nickel pur, d'épaisseur 2000 Å.

. L'ordonnée du point A est $\rho_e(20^\circ\text{C}) = 8,8.10^{-8}\Omega.\text{m}$. Les conditions précédentes étant requises, les mesures sur le nickel pur ont donné :

Goureaux	[71]	$10,68.10^{-8}\Omega.\text{m}$
Reale	[115]	$7,01.10^{-8}\Omega.\text{m}$
Le Bas	[114]	$9,07.10^{-8}\Omega.\text{m}$

. L'ordonnée du point B est $\rho_e(-80^\circ\text{C}) = 3.10^{-8}\Omega.\text{m}$

. L'ordonnée du point C est $\rho_e(-195^\circ\text{C}) = 1,1.10^{-8}\Omega.\text{m}$

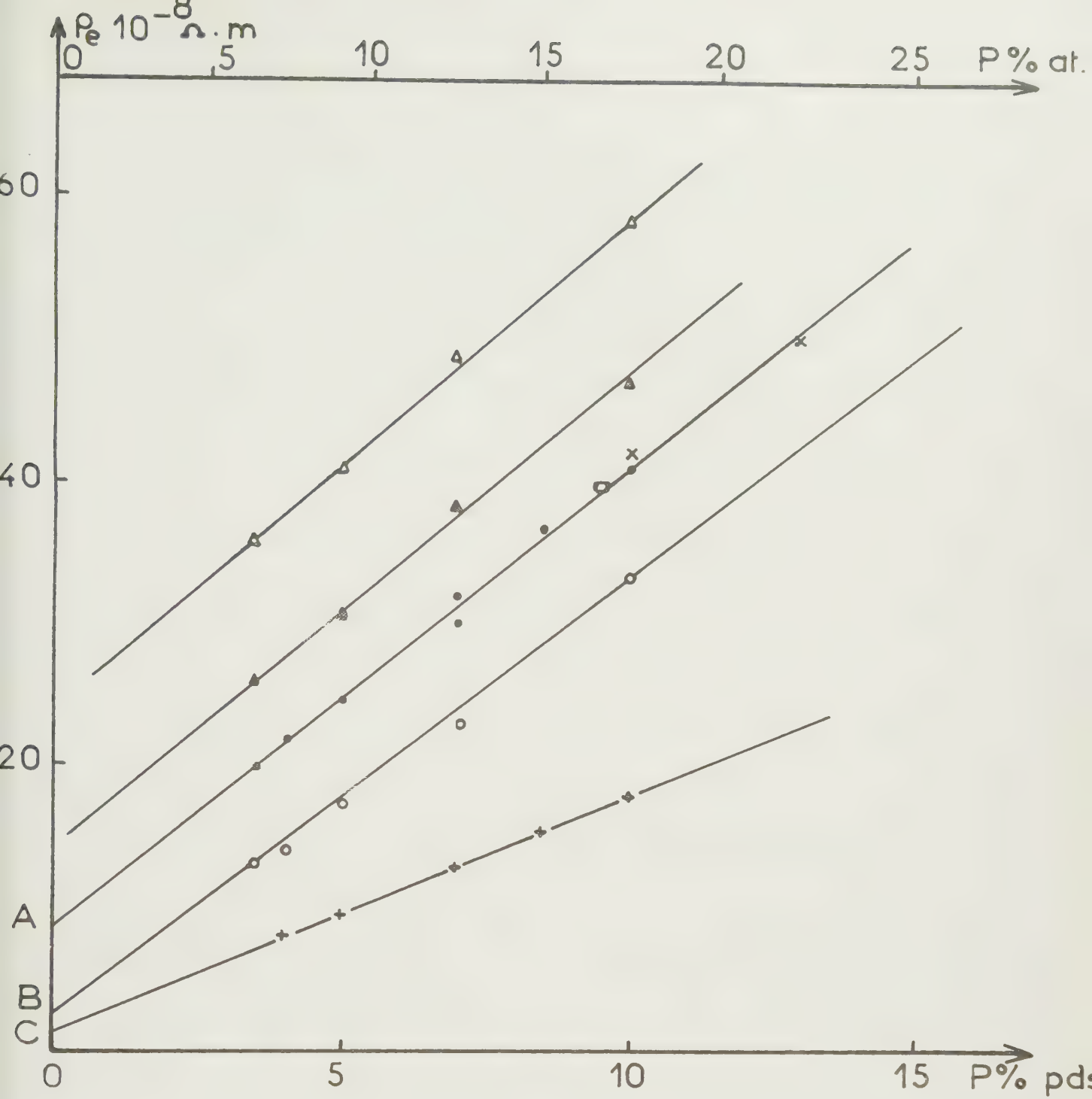
à $T_M = -195^\circ\text{C}$ Potter [122] indique $0,9.10^{-8}\Omega.\text{m}$ pour le nickel massif,

Jan [123] $1,12.10^{-8}\Omega.\text{m}$

Kamelinger Onnes [124] $1,13.10^{-8}\Omega.\text{m}$

Au contraire, en prolongeant les droites vers les forts pourcentages de phosphore, nous devons approcher des caractéristiques du phosphore Ni_3P . Cette opération réalisée sur la courbe $\rho_e(20^\circ\text{C})$ prévoit une valeur $\rho_e(15\% ; 20^\circ\text{C}) = 57,2.10^{-8}\Omega.\text{m}$.

Samsonov [48] trouve $\rho_e(\text{Ni}_3\text{P}) = 58,4.10^{-8}\Omega.\text{m}$.



- | | |
|---|---|
| $\blacktriangle$ $\blacktriangle$ mesures à 100°C | $\square$ $\square$ Marton à 20°C |
| $\triangle$ $\triangle$ mesures à 200°C | $\circ$ $\circ$ mesures à -80°C |
| $\bullet$ $\bullet$ mesures à 20°C | $+$ $+$ mesures à -195°C |
| $\times$ $\times$ Brenner à 20°C | |

Fig- III - 15

Ainsi tant pour le nickel pur que pour le phosphure de nickel, nous trouvons des résistivités qui confirment les données actuelles de la littérature.

En désignant par x la concentration atomique en métalloïde, $C(T_M)$ une constante pour une isotherme donnée, la résistivité des lames épaisses de nickel phosphore peut s'exprimer par une relation du type :

$$\rho_{all}(T_M) = \rho_{Ni}(T_M) + C(T_M) \cdot x \quad (III.6)$$

C'est ainsi qu'à 20°C et -195°C, nous pouvons écrire :

$$\left. \begin{aligned} \rho_{all}(20^\circ\text{C}) &= (8,8 + 180 \cdot x) \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m} \\ \rho_{all}(-195^\circ\text{C}) &= (1,1 + 100 \cdot x) \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m} \end{aligned} \right\} \quad (III.7)$$

Notons que l'équation (III.6) reste valable au delà de l'ambiante Fig. (III.15).

II.- COEFFICIENT DE TEMPERATURE DES LAMES DE NICKEL PHOSPHORE

Le coefficient de température $\alpha_o = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$, a été déterminé sur chaque échantillon. Les valeurs $\alpha_o(T_M = 20^\circ\text{C})$, relatives à des lames de 2000 Å prises dans différents états structuraux, sont portées dans le tableau (III.6).

$\begin{matrix} \% \text{ P} \\ \text{masse} \end{matrix} \quad T_R$		100°C	200°C	300°C	400°C
3,5	$\alpha_o \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C}$	5,83	7,86	8,86	36
7	$\alpha_o \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C}$	5,30	6	7,90	25
10	$\alpha_o \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C}$	2,38	3,37	12	19,6

- TABLEAU (III.6)

Pour une composition donnée, le coefficient de température d'une lame stabilisée à 100°C est 5 à 8 fois plus petit que celui du même échantillon recuit à 400°C. Quelle que soit T_R , α_o décroît lorsque le pourcentage en phosphore augmente. Dans tous les cas, il est nettement inférieur à celui du nickel massif [116] : $\alpha_{\infty}(\text{Ni}) = 69.10^{-4}/^{\circ}\text{C}$.

L'alliage (10 %P ; 90 % Ni) faiblement recuit, a un coefficient α_o du même ordre que celui des alliages NiPdP amorphes étudiés par Maître-pierre [125]. Ce fait traduit un important désordre dans le matériau. Il est alors logique de constater une croissance de α lorsque :

- . le dépôt passe d'une structure quasi amorphe (recuit 100°C) à une phases cristallisée (recuit 400°C).
- . la richesse en métalloïde diminue, cet élément contribuant à déformer la matrice, la vitrifiant même au moment de sa formation.

L'influence du phosphore est également mise en évidence (Fig. (III.16) en portant le coefficient $\alpha_o(20^{\circ}\text{C})$ de films contenant ; 3,5 ; 7 ; 10 %P, recuits à 400°C, en fonction de leur épaisseur. Les valeurs relatives au nickel pur, sont celles données par Le Bas [114].

Nous remarquons également que $\alpha_o(20^{\circ}\text{C})$ des lames cristallisées croît avec l'épaisseur. Il en est indépendant, dans le domaine compris entre 500 et 3000 Å, lorsque le recuit ne dépasse pas 200°C.

Le coefficient de température des films épais, recuits à 200 et 400°C, est une fonction linéaire décroissante du pourcentage en phosphore, comme le montrent les courbes I et II de la Fig. (III.17).

La droite II extrapolée, coupe l'axe des ordonnées au point M (0 % P ; $\alpha_o(\text{M}) = 47.10^{-4}/^{\circ}\text{C}$). Nous pouvons légitimer nos résultats en observant que $\alpha_o(\text{M})$ doit être voisin du coefficient de température des lames de nickel pur :

Le Bas [114] trouve $\alpha_{o\text{Ni}}(20^{\circ}\text{C}) = 55.10^{-4}/^{\circ}\text{C}$
 et Crittenden [107] $\alpha_{o\text{Ni}}(20^{\circ}\text{C}) = 50.10^{-4}/^{\circ}\text{C}$

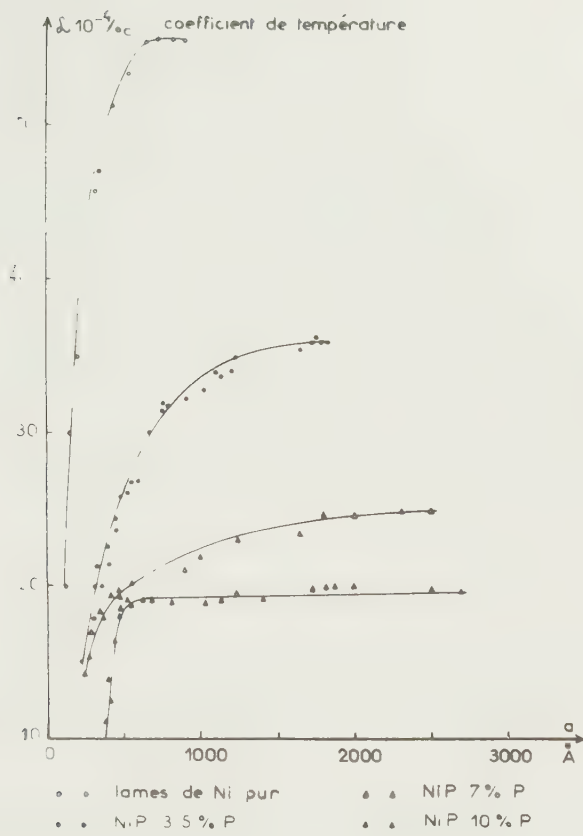


Fig. III. 16

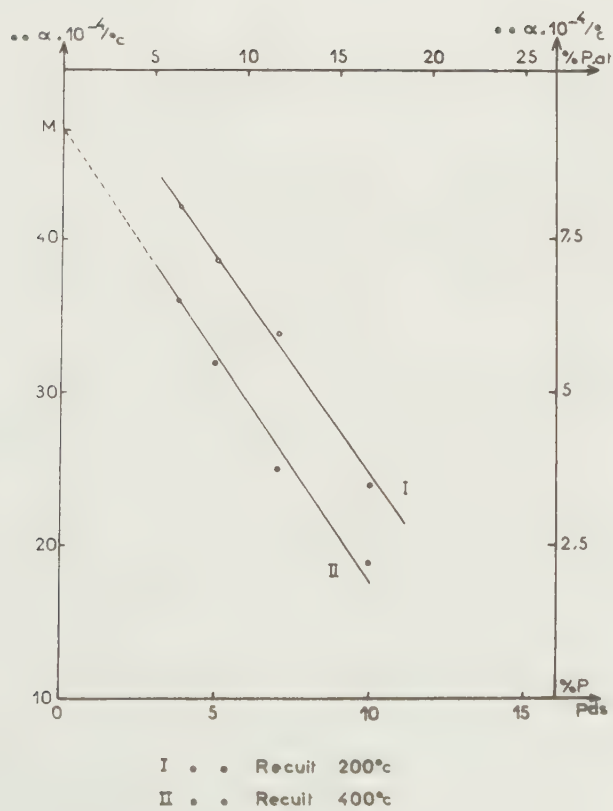


Fig. III. 17

La concordance n'est par fortuite. Comme précédemment nous donnons à nos observations une forme mathématique.

Si x est la concentration atomique en métalloïde, la valeur $\alpha_{o_{all}}(20^\circ\text{C})$ d'un alliage de nickel phosphore est donnée par la relation ;

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{o_{all}}(I) &= (10,75 - 42,5.x) \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C} \\ \alpha_{o_{all}}(II) &= (47 - 176.x) \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.8})$$

Nous pouvons ainsi définir à priori, un coefficient de température pour une lame épaisse de composition connue.

III.- RESISTIVITE ET AIMANTATION SPONTANEE DES ALLIAGES NICKEL PHOSPHORE

Les enregistrements de montées linéaires en températures, $\rho_e = f(T_M)$, sont reproduits Fig.(III.18) pour trois lames A, B, C de 2000 Å recuites à 400°C . La composition des échantillons est la même que précédemment ; A (3,5%P ; 96,5%Ni) ; B (7%P ; 93%Ni) ; C (10%P ; 90%Ni).

L'allure des courbes est typique des métaux et alliages ferromagnétiques [122], en particulier du nickel caractérisé par la courbe D, tracée à partir des travaux de Goureaux [71] et Reale [115]. La concavité dirigée vers l'axe ρ_e , a un rayon de courbure croissant avec le pourcentage en phosphore ; le caractère ferromagnétique s'atténue.

Aux températures élevées, l'abscisse du point caractérisant le changement de signe de la courbure, définit la valeur du point de Curie ferromagnétique T_c . Nous trouvons

$T_{c_o} = 358^\circ\text{C}$ pour le nickel pur [71], [115], [116] ; $T_{c_A} = 355^\circ\text{C}$ pour l'alliage A (3,5 % P) ; $T_{c_B} = 350^\circ\text{C}$; $T_{c_C} = 340^\circ\text{C}$.

La présence du phosphore entraîne donc un abaissement du point de Curie. Cette constatation confirme les résultats publiés par Albert et ses collaborateurs [99].

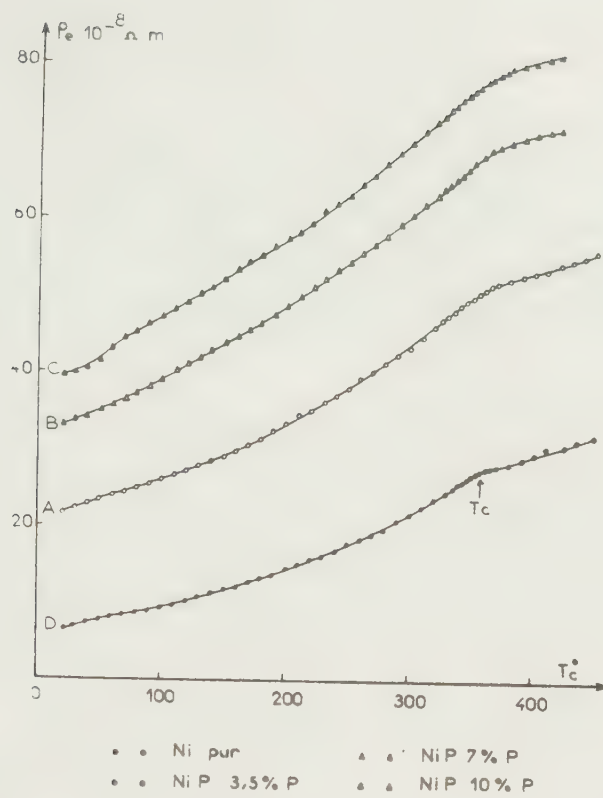


Fig. III.18

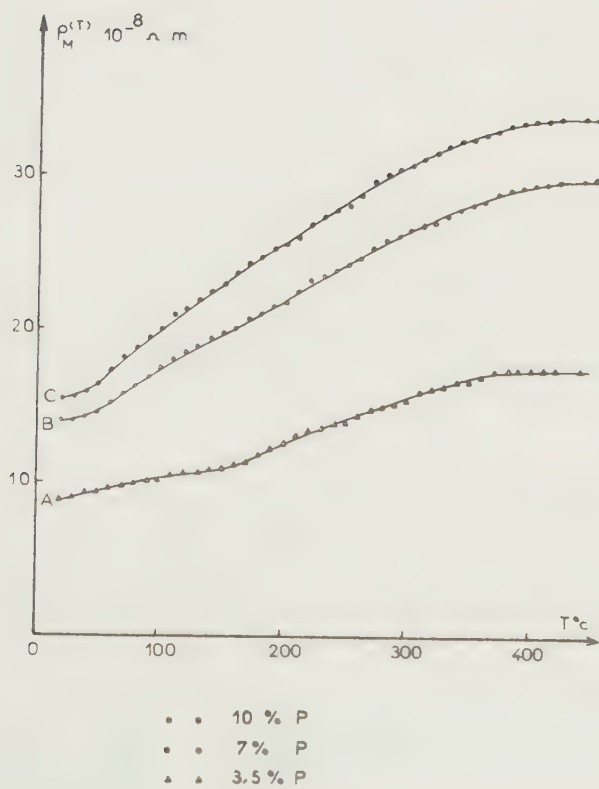


Fig. III.19

Au dessus de T_c , la variation de résistivité est identique à celle généralement observée pour les métaux normaux. Pour $T_M < T_c$, ρ_e diminue plus rapidement. La loi de variation peut être représentée par l'expression phénoménologique suivante [126] à [130] .

$$\rho_{e_{all}} = \rho_o + \rho_T + \rho_M \quad (III.9)$$

ρ_o : résistivité résiduelle due aux impuretés, rendant compte de la différence de valence avec le métal pur de la redistribution des électrons de conduction autour de l'impureté et la distorsion du réseau au voisinage de celle-ci.

ρ_T : résistivité du réseau de nickel pur due à la diffusion des électrons par les phonons.

ρ_M : résistivité magnétique, caractéristique de l'aimantation.

Mott [131] a proposé un modèle pour expliquer la résistivité des métaux de transition et qui paraît s'appliquer convenablement au cas du nickel [132] . L'auteur considère un ensemble de deux bandes. L'une "d" possède une forte densité d'états, l'autre "s" une faible densité, mais ses électrons sont responsables de la conductibilité électrique. La résistance est due aux transitions s-d ; plus elles seront fréquentes, plus la résistivité sera élevée.

A très basse température, les spins des trous de la bande 3d sont sensiblement antiparallèles. Or le spin se conserve au cours de la transition ; dans ces conditions, seuls les électrons de la bande 4s dont le spin est antiparallèle à l'aimantation spontanée, peuvent subir des transitions s-d.

A température croissante, l'aimantation spontanée diminue, ce qui signifie que la bande 3d possède des états avec les deux directions de spin, d'où augmentation de la probabilité de transition, donc de ρ_e .

Au point de Curie, les deux directions de spin sont également probables dans la bande 3d et la résistivité évolue comme celle des autres métaux.

La résistivité ρ_M , encore appelée "résistivité de désordre de spins", a fait l'objet de nombreuses analyses théoriques ; citons Kasuya [133] [134], Mannari [135]. D'après ces auteurs, une modification dans l'alignement des spins, due aux excitations thermiques, donne naissance à une diffusion supplémentaire des électrons de conduction, donc à une résistivité additionnelle. Cependant, il ne semble pas que ce dernier phénomène soit prépondérant dans le cas du nickel [132] , [136] , [137] .

Dès 1931, Borélius [138] et Gerlach [139], [140], ont montré d'une manière empirique, que la résistivité magnétique ρ_M est liée à l'aimantation spontanée par une expression de la forme : [129] [130] :

$$\rho_M = K \left[J_s^2(0) - J_s^2(T) \right] \quad (\text{III.10})$$

où K est une constante caractéristique de la substance ; $J_s(0)$ et $J_s(T)$ sont respectivement les aimantations spontanées au zéro absolu et $T^\circ(\text{C})$

1) Détermination de la résistivité résiduelle ρ_0 .

Nous avons tracé Fig. (III.15), la variation de $\rho_{e_{all}}$ en fonction de la concentration atomique en phosphore x, à la température de -195°C .

Les mesures d'aimantation ont montré qu'aux erreurs d'expérience près (1 %), J_s est invariant entre -269°C et -170°C ; à -195°C nous sommes suffisamment éloignés du point de Curie pour admettre que la différence entre $J_s^2(0)$ et $J_s^2(T)$ soit négligeable, $\rho_M \rightarrow 0$ vers zéro. La pente de la droite $\rho_{e_{all}} = f(x)$ donne alors la résistivité résiduelle ρ_0 . Comme nous l'avons vu précédemment,

$$\rho_0 = 100.x.10^{-8} \Omega.m \quad (\text{III.11})$$

2) Détermination de la résistivité ρ_T

Nous supposons en première approximation que ρ_0 caractérisant l'impureté est indépendant de T et ρ_T relatif au nickel pur est indépendant de x.

ρ_T représente alors la résistivité d'une lame de nickel pur de 2000 Å, dont la variation en fonction de la température est représentée par la courbe D Fig.(III.17).

3) Détermination de la résistivité magnétique $\rho_M(T)$

Les valeurs de $\rho_M(T)$ peuvent être alors obtenues en portant les différences $\rho_{all}(T) - [\rho_O + \rho_{Ni}(T)]$ en fonction de la température. Ceci a été fait sur la Fig. (III.19) pour les lames A, B, C.

Nous remarquons que $\rho_M(T)$ croît avec la température et prend une valeur constante, qui doit être voisine de $K J_s^2(0^\circ K)$, au delà du point de Curie.

Si la résistivité des alliages nickel phosphore suit la loi de Borélius, dans la région ferromagnétique, les rapports $\frac{\rho_M(T)}{J_s^2(0^\circ K) - J_s^2(T)}$, doivent être égaux à la constante K, caractéristique du matériau étudié.

Les résultats de cette analyse sont portés dans le tableau (III.7) pour l'alliage C (10 % P ; 90 % Ni), les valeurs de $J_s(T)$ ont été données Fig.(III.10b) ; $J_s(0^\circ K) = 1,66.10^5$ A/m.

- TABLEAU III.7 -

Température de mesure T_M	20°C	50°C	100°C	150°C	200°C
$J_s(T_M)$ $\cdot 10^5$ A/m	1,28	1,23	1,19	1,15	0,99
$\rho_M(T_M)$ $\cdot 10^{-8} \Omega.m$	15,5	16,3	20	22,8	25,6
$J_s^2(0^\circ K) - J_s^2(T_M)$ $\cdot 10^{10} A^2/m^2$	1,12	1,24	1,34	1,44	1,77
$K_c \cdot 10^{-18} \frac{V}{A^3} \cdot m^3$	13,8	13,2	14,9	15,8	14,4

K_c moyen de l'alliage C (10%P ; 90 % Ni) = $14.10^{-18} \frac{V}{A^3} \cdot m^3$. Dans la région paramagnétique, $\rho_M(T) \neq K'_c J_s^2 (0^\circ K)$, la valeur de la constante déduite de cette relation est un peu inférieure à la précédente, nous trouvons = $12,7.10^{-18} \frac{V}{A^3} \cdot m^3$.

Compte tenu des approximations de départ, l'accord est convenable.

Pour les alliages A et B, les valeurs moyennes calculées comme précédemment sont respectivement :

$$K_A \neq 2,5.10^{-18} \frac{V}{A^3} \cdot m^3 ; K_B \neq 7,5.10^{-18} \frac{V}{A^3} \cdot m^3$$

K est proportionnel à la concentration x en phosphore. Ce résultat peut-être retrouvé qualitativement. Dans la région paramagnétique, pour $0 \leq x \leq 15$ % atomique et T_M fixée, la résistivité de l'alliage varie linéairement en fonction de x. Nous avons donc :

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_{T_M}^{all} = Cte = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_{T_M}^o + \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_{T_M}^T + \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_{T_M}^M \quad (III.11)$$

Nous avons supposé au départ, $\left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_{T_M}^T = 0$ et montré Fig. (III.15) que

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_{T_M}^o = Cte, \text{ nous déduisons donc } \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_{T_M}^M = Cte, \rho_M \text{ est proportionnel}$$

à x. Lorsque $T_M > T_c$, $\rho_M \neq K J_s^2 (0^\circ K)$, comme J_s est inversement proportionnel à x, il faut K proportionnel à x.

REMARQUE :

L'aimantation à saturation des alliages a été mesurée entre la température de l'hélium liquide et $200^\circ C$. En supposant que la loi de Borelius demeure valable entre 200 et $300^\circ C$, nous calculons $J_s(T_M)$ des alliages A, B, C dans cet intervalle, en utilisant la relation (III.10) et les valeurs de K trouvées précédemment. Ceci nous permet de prolonger les courbes (tirets) de la Fig. (III.10b) et de les extrapoler jusqu'au point de Curie.

Nous déterminons approximativement ; $T_{cA} = 348^\circ C$, $T_{cB} = 340^\circ C$; $T_{cC} = 335^\circ C$. Ces valeurs sont plus faibles que celles définies à partir des courbes $\rho_e = f(T_M)$, Fig. (III.18).

IV.- LIBRE PARCOURS MOYEN

Des mesures de conductivité optique, ont permis à Schlesinger [121] de déterminer le temps de relaxation τ et la masse effective m^* des électrons de conduction dans différents alliages de nickel phosphore cristallisés.

Nous avons vu précédemment que ces dépôts, préparés dans des conditions semblables à celles que nous avons adoptées, possèdent la même résistivité pour une composition donnée. Nous utilisons ces résultats pour calculer une valeur approchée du libre parcours moyen $\lambda_o = \tau V_F$ dans les films de 2000 Å.

En désignant par V_F la vitesse des électrons au niveau de Fermi, et qui s'exprime par ; [111]

$$V_F = \frac{h}{m^*} \left(\frac{3N}{8\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{III.12})$$

Cette valeur de λ_o est ensuite comparée à λ'_o calculée à partir de la relation proposée par Coutts [142] :

$$\lambda'_o = \frac{h}{\rho_\infty \cdot e} \left(\frac{3}{8\pi N} \right)^{1/3} \quad (\text{III.13})$$

h est la constante de Planck $6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s

N le nombre d'électrons de conduction par unité de volume.

Les mesures magnétiques ayant montré que la couche 4s du nickel est peu affectée par la présence du phosphore, nous conservons $0,54 e^-$ par atome ; $N = 0,54 \cdot \bar{\omega} \cdot \frac{N_A}{A}$

$\bar{\omega}$ est la masse volumique du matériau

N_A le nombre d'Avogadro

A la masse atomique du nickel

ρ_∞ la résistivité du matériau massif

Les résultats sont consignés dans le tableau (III.8)

Composition de l'alliage	$\tau \cdot 10^{-15} \text{ s}$	$m^* \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	$\lambda_o^\circ \text{ \AA}$	$\lambda_o' \text{ \AA}$
3,5 % P	4,5	7,6	67	48
7 % P	3,5	10,6	38,5	29,5
10 % P	3,2	12,8	28,5	24,5

- TABLEAU III.8 -

Donc dans le matériau recuit à 400°C le libre parcours moyen diminue lorsque le taux de phosphore augmente. Si nous tenons compte de la diversité des valeurs données pour λ_o du nickel pur :

Le Bas [114] $265 \text{ \AA} < \lambda < 570 \text{ \AA}$; Reale [115] $138 \text{ \AA}$
Hishorn [143] $202 \text{ \AA}$; Crittenden [107] $440 \text{ \AA}$

Nous pouvons retenir l'ordre de grandeur ainsi défini et considérer la concordance entre λ_o et λ_o' comme qualitativement satisfaisante.

V.- CONCLUSION

La valeur de la résistivité des dépôts de nickel phosphore et sa variation avec la température, sont caractéristiques d'une conductivité métallique.

Le métalloïde intervient considérablement sur les caractéristiques électriques du matériau : résistivité et coefficient de température. En particulier, aux fortes concentrations (10 % P), la valeur de α_o de l'ordre de $10^{-4}/o_c$, la résistivité initiale cinq fois supérieure à celle de l'alliage cristallisé, traduisent l'existence d'une structure désordonnée et présentent d'incontestables analogies avec les composés amorphes préparés par trempe ultra rapide à partir de l'état liquide [113] , [125] , [144] .

Le phosphore est à l'origine du désordre de la structure dans la matrice initiale. Les phénomènes de diffusion provoqués par l'apport d'énergie thermique et suivis de l'apparition de deux phases Ni et Ni_3P , étendent l'ordre local à des distances importantes, que soulignent la croissance de la conductivité, les microdiffractions électroniques et les clichés de rayons X.

Après cristallisation, la variation de ρ_e est caractéristique des corps ferromagnétiques.

CHAPITRE IV

EFFET HALL

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

Les résultats présentés dans ce chapitre sont tirés d'expériences réalisées sur plus de 400 lames de nickel phosphore, préparées à 20°C. Les valeurs numériques retenues correspondent à la moyenne des mesures faites, dans les mêmes conditions, sur quatre ou cinq échantillons de même épaisseur et de même composition.

I.- ASPECTS GENERAUX DU PHENOMENE

En se référant à la Fig. (I.1), le film déposé sur la face supérieure du support est dans le plan $x_1 O x_2$. Dans ces conditions, $\vec{B}$ est compté positivement lorsqu'il est dirigé suivant ox_3 et dans son sens.

Si la tension transverse est telle que $V_p < V_Q$, les porteurs majoritaires sont des électrons. Nous avons ainsi constaté que la conductivité du nickel phosphore est du type électronique, comme celle du nickel pur.

Des expériences préliminaires ont montré que :

- . pour chaque épaisseur étudiée, l'effet Hall n'est pas modifié lorsque la fréquence γ du courant varie de plusieurs centaines de hertz de part et d'autre de $\gamma_0 = 1000$ Hz choisie.
- . V_H est directement proportionnel à l'intensité du courant d'alimentation, aussi longtemps que celui-ci n'échauffe pas la lame.

• La tension de Hall, ayant été décrite comme un effet spontané (chapître I, § II.A), elle peut posséder, dans certains cas, les mêmes caractères d'irréversibilité que l'aimantation. En particulier, si cette grandeur présente un cycle d'hystérésis, il est sans doute possible d'observer le même phénomène sur V_H . Cependant, dans la limite de précision des mesures, aucun phénomène d'hystérèse n'a été enregistré, comme le montre l'examen de la Fig.(IV.1) où chacune des courbes correspond à l'un des deux sens du courant continu et à l'un des deux sens de l'induction. Les valeurs de V_H sont comparées à celles obtenues en courant alternatif avec $B > 0$ et $B < 0$. L'échantillon est une lame de nickel phosphore cristallisé, contenant 10 % de métalloïde, d'épaisseur 1250 Å.

Les expériences se déroulent de la manière suivante.

L'échantillon ayant été aimanté à saturation dans une direction perpendiculaire à son plan, nous ramenons l'induction à zéro et nous compensons la tension résiduelle due au défaut d'alignement des sondes. Nous faisons alors décrire à $\vec{B}$ le cycle continu $0 \rightarrow +B_m \rightarrow 0 \rightarrow -B_m \rightarrow 0$ pour chaque sens du courant.

Pour $I < 0$ par exemple, le cycle précédent étant accompli, la courbe donnant la tension transversale en fonction de B , suit le tracé QPOP'Q' qui est pratiquement réversible. L'allure générale des courbes est la même quelle que soit l'épaisseur et la teneur en phosphore. Elles sont sensiblement symétriques par rapport à l'origine et par rapport à l'axe des abscisses ; un cycle d'hystérésis est donc inobservable selon l'axe Ox_3 ; étant donnée la forme de l'échantillon le champ démagnétisant est important.

• Sur la Fig.(IV.1), nous pouvons également remarquer que, aux champs faibles et aux erreurs d'expériences près, la tension transversale prend sensiblement la même valeur quelle que soit la nature du courant d'alimentation (continu, alternatif).

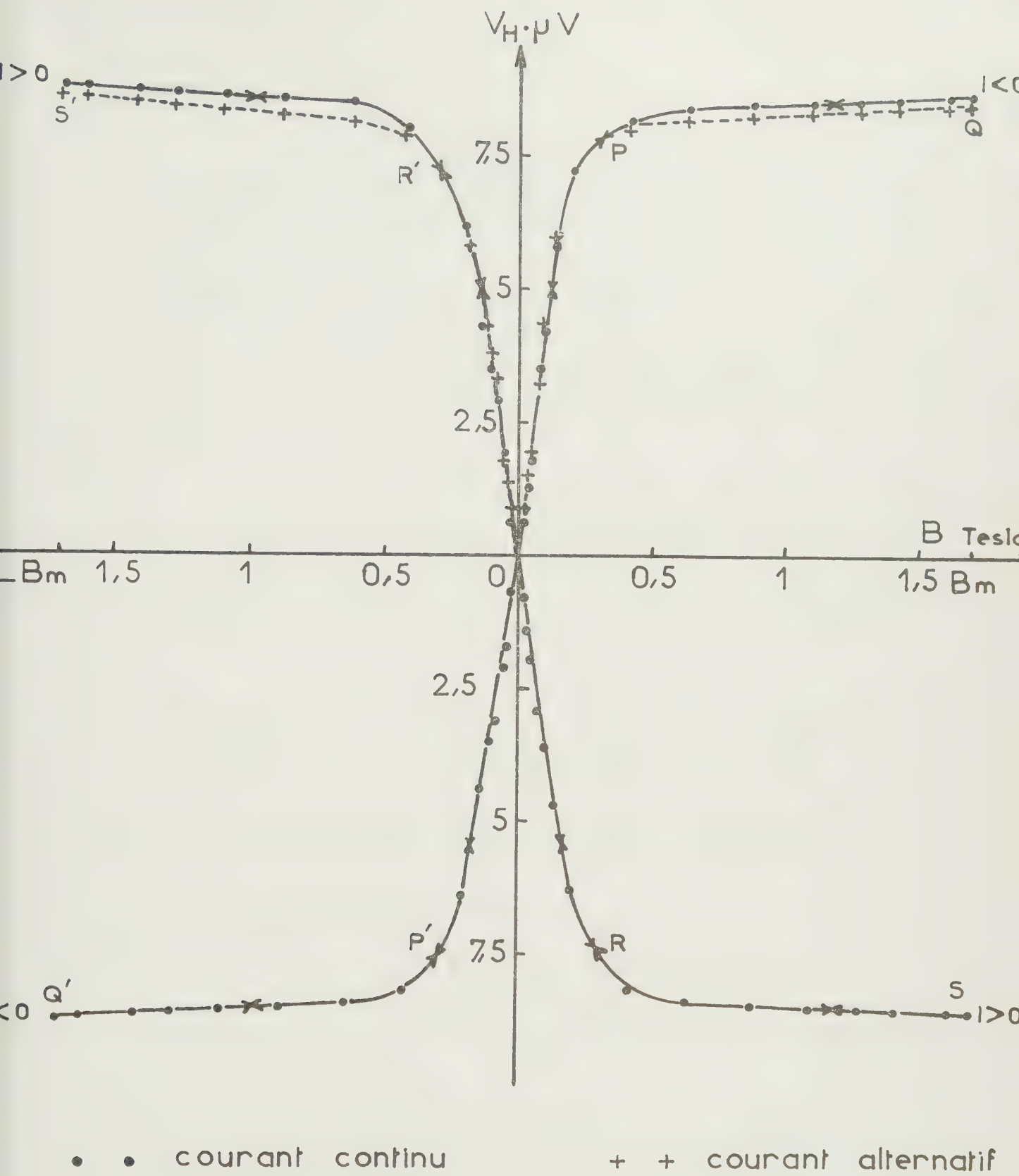


Fig- IV . 1

Il existe une différence aux champs forts, la f.e.m. continue étant légèrement supérieure à l'autre, mais l'écart n'excède jamais 5 %. Il peut être attribué à l'existence d'effets magnétothermiques parasites étudiés dans le chapitre I, (§ III.A), [67], [68]. Pour éviter toute ambiguïté sur la détermination des constantes de Hall [145], nous considérerons dans la suite de ce chapitre, les valeurs de V_H en courant alternatif. L'expérience en courant continu constitue un moyen de comparaison et de vérification. Il permet en outre d'atteindre la nature de la conductivité.

. L'effet Hall observé sous vide est plus important, de l'ordre de 5 %, que celui trouvé dans l'air [146] (courbes en tirets sur les Fig. (IV.2 et 3). Ce phénomène a été également décelé sur les lames de nickel pur [71]. Tout se passe comme si les gaz adsorbés augmentaient l'épaisseur de conductivité, entraînant une valeur plus faible de V_H .

. Nous avons mesuré V_H aux champs forts, sur un échantillon de nickel pur 99,9 %, d'épaisseur 7,6 microns. Les résultats sont en accord avec les publications de Smith [147] et Reimer [148].

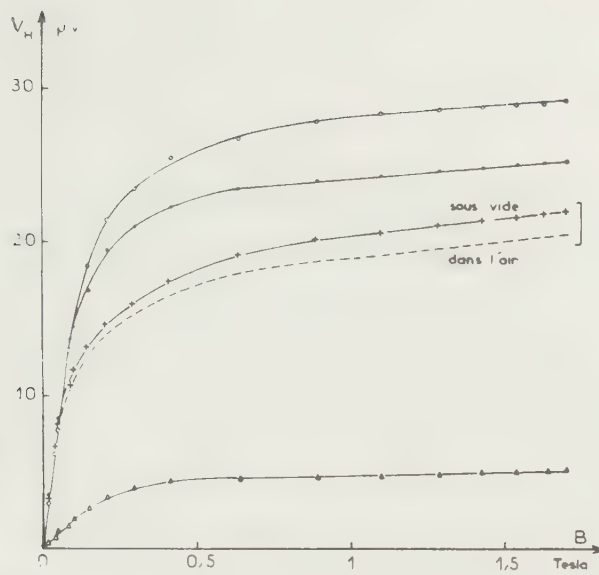
II.- EFFET HALL EN FONCTION DU CHAMP A LA TEMPERATURE AMBIANTE

A - Influence du recuit.

L'évolution de l'effet Hall des couches minces de nickel phosphore au cours des traitements thermiques subis en l'absence de champ magnétique, peut se résumer à l'aide des Fig. (IV.2) et (IV.3).

Sur chacune d'elles, nous avons porté la valeur de V_H mesurée sur une lame recuite à une température T_R donnée, pour différentes intensités du champ magnétique. Les épaisseurs et les compositions respectives sont :

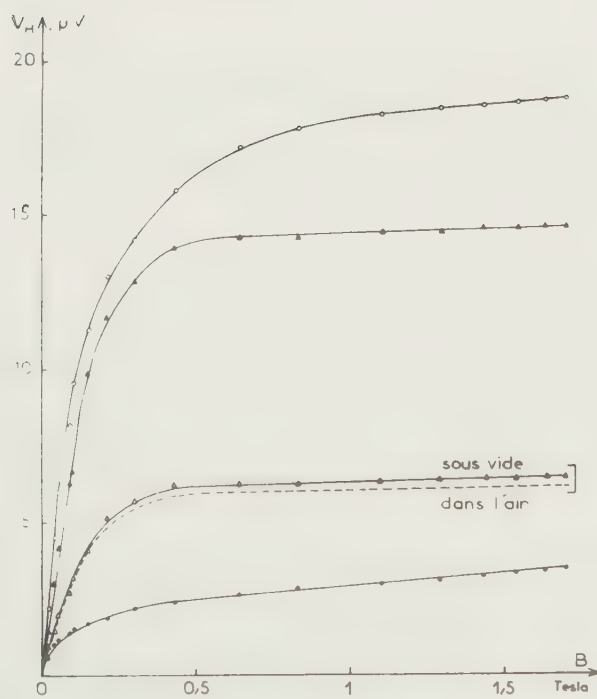
Fig.(IV.2), film de 1650 Å - 3,5 % P
Fig.(IV.3), film de 1500 Å - 10 % P



lame 1650 Å - 3.5 % P

- + + + non recuite
- • • recuit 100°C
- • • recuit 200°C
- Δ Δ Δ recuit 400°C

Fig. IV - 2



lame 1500 Å - 10 % P

- • recuit 100°C
- • recuit 200°C
- Δ Δ recuit 300°C
- Δ Δ recuit 400°C

Fig. IV - 3

L'allure de ces courbes présente une analogie avec celles de la Fig.(III.9) où l'aimantation J de l'alliage (10 % P ; 90 % Ni), traité dans les mêmes conditions que les lames, est donnée en fonction de l'induction B appliquée. En particulier, dans les deux cas, nous voyons s'affirmer le coude de saturation lorsque l'on passe du domaine I (recuit de 20 à 200°C) au domaine II (recuit 400°C). L'effet Hall traduit donc qualitativement la progression du caractère ferromagnétique à ceci près, que la tension limite caractérisant l'alliage recuit (400°C-2 phases), est nettement inférieure à celle du même matériau stabilisé à de plus basses températures. Il semble d'autre part possible, surtout dans le cas des lames épaisses, de mettre en évidence les divers stades du processus d'aimantation ; déplacement réversible des parois aux champs faibles, retournement irréversible des domaines dans les champs moyens et enfin, rotation réversible après le coude de saturation. Ceci justifie l'existence de domaines magnétiques et l'interprétation de l'effet Hall donnée par Perrier [26]. V_H est la résultante des effets spontanés existant dans tous les domaines ; en l'absence de B , $V_H = 0$ ($J = 0$), en appliquant une induction, nous observons une tension évoluant de la même manière que $J = f(B)$.

Remarquons que le premier temps du processus d'aimantation est nettement moins apparent que dans le cas des lames de nickel pur. La présence du phosphore n'est sans doute pas étrangère à ce fait.

Pour un film d'épaisseur et de composition données, la tension transverse mesurée à 20°C s'amplifie lorsque la température de stabilisation T_R augmente entre 20 et 200°C [149]. Quand T_R est supérieure à 200°C, l'effet Hall décroît comme dans le cas des lames de métal pur : nickel [114] et fer [150].

Le comportement des échantillons dans le domaine I est d'autant plus surprenant que les diagrammes X, les clichés de microscopie électronique ne font apparaître aucune modification structurale et que leur résistivité décroît Fig. (III.11).

Nous supposons que cette croissance de V_H est conditionnée par un processus de diffusion des atomes de phosphore (Chap. III. § 1) qui conduit progressivement à une structure plus ordonnée et par un relâchement des tensions internes.

Nous pouvons en effet constater sur les Fig. (IV.2) ; (IV.3) ; (IV.7) ; (IV.8) et sur le tableau (IV.1), que ΔV_H est proportionnel à la teneur en métalloïde. La variation relative est de l'ordre de 8 à 10 % pour les alliages à 3,5 % de P, de 20 à 30 % pour 7 % P, de 200 à 300 % lorsque le taux en P atteint 10 %.

Si le recuit est effectué au delà de 200°C, la décroissance de V_H est liée à l'apparition des phases nickel et phosphure de nickel Ni_3P .

Le recuit à 300°C marque seulement une étape dans l'évolution de la structure entre les domaines I et II, ce que traduit l'irréversibilité des caractères électriques et magnétiques au delà de cette température.

A $T_R = 400^\circ C$, l'équilibre thermodynamique final semble atteint. En effet, nous avons vérifié qu'après un recuit à 450°C, les raies X conservent pratiquement leur intensité, la résistivité électrique et l'effet Hall à la température ambiante ne sont pas modifiés.

B - Influence de l'épaisseur.

L'effet Hall des couches minces de nickel phosphore croît rapidement lorsque l'épaisseur diminue ; phénomène généralement observé sur tous les films.

Nous avons reproduit Fig. (IV.4) et (IV.5) les valeurs expérimentales de V_H obtenues sur des lames contenant 3,5 % P en masse, recuites respectivement à 200 et 400°C.

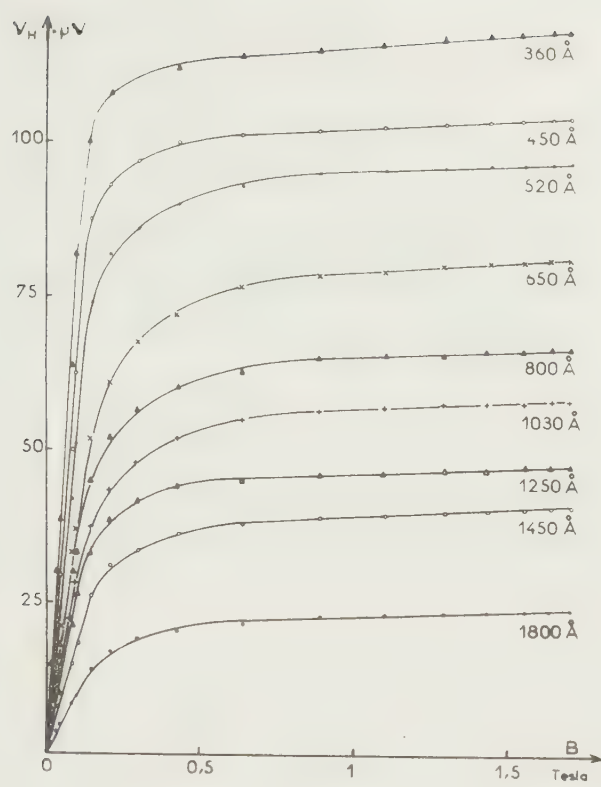


Fig. IV - 4

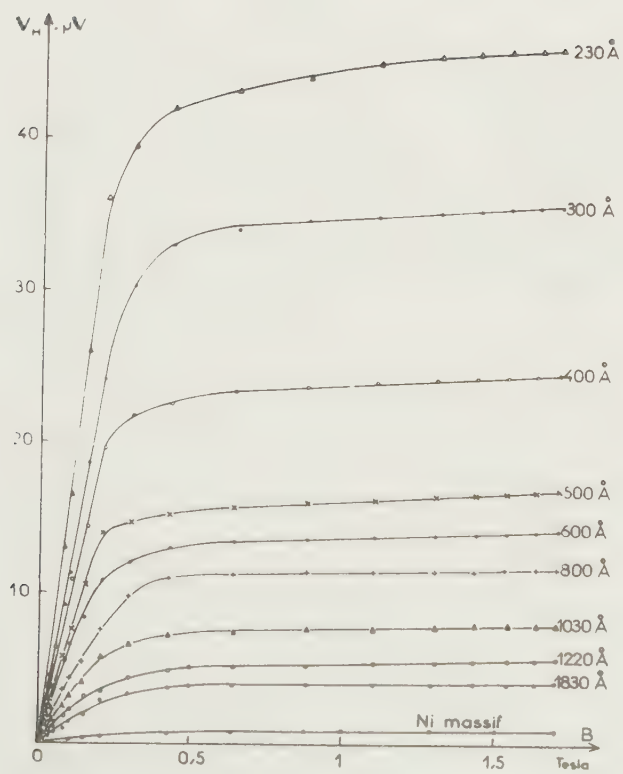


Fig. IV - 5

La comparaison avec les Fig. (IV.2) et (IV.3) confirme les remarques formulées dans le paragraphe précédent et relatives à la tension V_H en fonction de T_R et du taux de phosphore.

Elle souligne le fait que l'induction B_s nécessaire à la saturation du matériau est plus importante dans le domaine I (0,7 tesla) que dans le domaine II (0,6 tesla). Cette dernière valeur correspond d'ailleurs au B_s du nickel pur [148] .

Après un traitement thermique donné, B_s croît lorsque la lame s'amincit Fig. (IV.4) et, dans le domaine des faibles épaisseurs (200 Å), les coudes sont moins prononcés, la pente de la droite après saturation devient plus forte, ce qui traduit une difficulté croissante de la rotation des domaines.

Les films très minces étant formés de grains isolés les uns des autres, il en résulte que la tension de Hall dépend non seulement de la structure électronique du matériau, mais aussi de la forme et de la distribution des particules.

Considérons à nouveau le modèle imaginé par Volger [62] Fig. (IV.6a). La lame mince est constituée de petits parallélépipèdes identiques, à base carrée de côté ℓ_1 , d'épaisseur a , régulièrement distribués. Chaque amas (1) de résistivité ρ_1 est séparé de son voisin par un milieu intergranulaire (2) de largeur ℓ_2 , de résistivité ρ_2 . Nous posons toujours

$$\alpha = \frac{\rho_1}{\rho_2} ; \beta = \frac{\ell_2}{\ell_1}$$

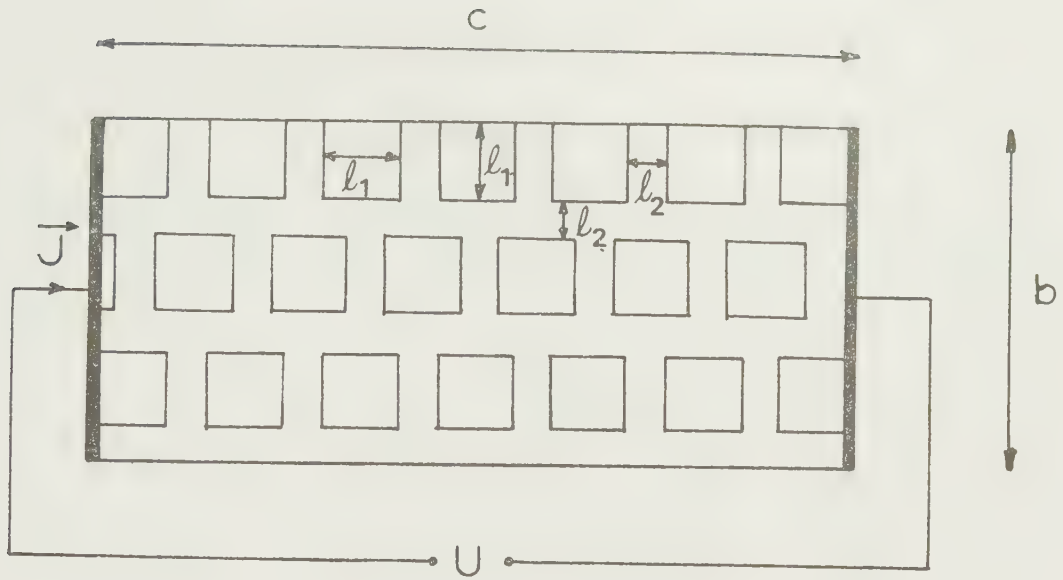


Fig.(IV.6a)

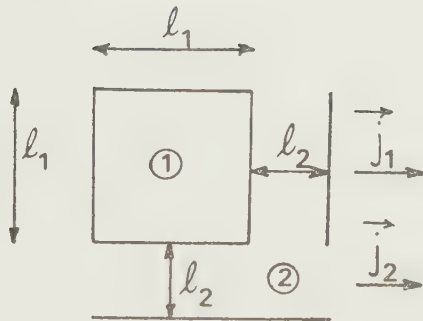


Fig.(IV.6b)

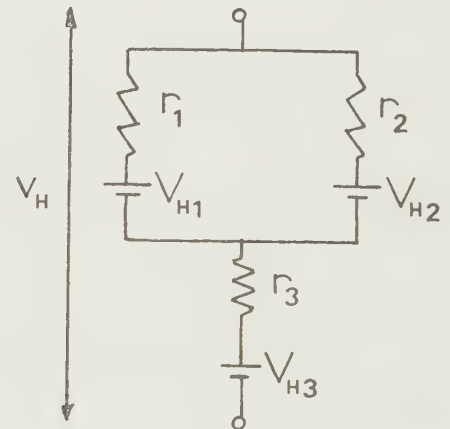


Fig.(IV.6c)

Bube [151] à [153] suppose que la tension de Hall créée par une cellule élémentaire Fig. (IV.6b) est le résultat de trois contributions : V_{H1} du milieu (1) en parallèle avec V_{H2} fournie par (2) et V_{H3} , en série avec les deux autres, est donnée par l'espace (3) occupé par un milieu semblable à (2), Fig. (IV.6c).

Si l'on désigne par v_H la tension transverse produite par la cellule élémentaire, les $\frac{b}{l_1 + l_2}$ éléments en série sur la largeur sont à l'origine de la force électromotrice de Hall V_H mesurée :

$$V_H = \frac{b}{\ell_1 + \ell_2} \cdot v_H \quad (IV.1)$$

Expérimentalement, la détermination de V_H se fait par opposition, il n'y a donc aucun débit transverse, nous calculons alors aisément v_H et V_H .

$$v_H = V_{H_1} + r_1 \frac{V_{H_2} - V_{H_1}}{r_1 + r_2} + V_{H_3} \quad (IV.2)$$

$$\left. \begin{aligned} V_{H_1} &= R_{H_1} \cdot \ell_1 \cdot j_1 \cdot B = R_{H_1} \cdot \ell_1 \cdot B \cdot \frac{u}{c} \cdot \frac{1 + \beta}{\rho_1 + \rho_2 \cdot \beta} \\ V_{H_2} &= R_{H_2} \cdot \ell_1 \cdot j_1 \cdot B \cdot \beta = R_{H_2} \cdot \ell_1 \cdot B \cdot \frac{u}{c} \cdot \beta \cdot \frac{1 + \beta}{\rho_1 + \rho_2 \cdot \beta} \\ V_{H_3} &= R_{H_2} \cdot \ell_2 \cdot j_2 \cdot B = R_{H_2} \cdot \ell_2 \cdot B \cdot \frac{u}{c} \cdot \frac{1}{\rho_2} \end{aligned} \right\} \quad (IV.3)$$

La relation (IV.2) prend une forme plus homogène si nous remplaçons V_H par la résistivité de Hall

$$\rho_H = \frac{E_H}{j} = R_H \cdot B \quad (I.6)$$

j étant la densité de courant totale qui traverse l'échantillon.

$$j = \frac{u}{c} \cdot \frac{1 + \beta + \beta^2 + \alpha \beta}{(1 + \beta)(\rho_1 + \rho_2 \beta)} \quad (IV.4a)$$

$$\rho_H = \rho_{H_1} \frac{1 + \beta}{(1 + \alpha \beta)(1 + \beta + \beta^2 + \alpha \beta)} + \rho_{H_2} \cdot \frac{\beta(\alpha + \beta)}{(1 + \beta + \beta^2 + \alpha \beta)} \left[1 + \frac{\alpha \beta(1 + \beta)}{(1 + \alpha \beta)(\alpha + \beta)} \right] \quad (IV.4b)$$

soit sous forme simplifiée :

$$\rho_H = \rho_{H_1} \cdot f_1(\alpha, \beta) + \rho_{H_2} \cdot f_2(\alpha, \beta)$$

REMARQUE : Nous avons vu Fig. (I.2) que, dans le champ B , ρ_H suit la même loi de variation que V_H [149], c'est pour cette raison que nous n'avons pas reproduit les courbes $\rho_H = f(B)$.

Dans le cas des lames minces de nickel phosphore, ρ_{H_1} est caractéristique d'un ferromagnétique.

La résistivité de Hall ρ_{H_2} de (2), se rapporte à un milieu riche en impureté, ne présentant pas de caractère précédent.

La théorie élémentaire de l'effet Hall, nous a montré que ρ_{H_2} est inversement proportionnel au nombre d'électrons de conduction par unité de volume (I.14) ; il est donc, en première approximation, proportionnel à ρ_2 . D'autre part, ρ_{H_2} est une fonction linéaire croissante de l'induction (I.7).

Si nous considérons les films les plus épais, donc continus, ρ_H et V_H , sont caractéristiques des ferromagnétiques ; la fonction $f_1(\alpha, \beta)$ qui les définit étant voisine de l'unité. Lorsque l'épaisseur diminue, la résistivité ρ_2 modifie ρ_{H_2} et la fonction $f_2(\alpha, \beta)$ proportionnelle à β petit, croît lorsque α décroît (chap. III.§I). Le deuxième terme de (IV.4) peut alors devenir prépondérant et par suite, ρ_H donc V_H , augmentent rapidement suivant une loi linéaire en fonction de l'induction B.

C'est ce que nous observons expérimentalement :

. Sur les Fig. (IV.7) et (IV.8) où la tension de Hall V_H , mesurée dans le champ maximum, est portée en fonction de l'épaisseur^s ; les échantillons de compositions respectives (7 % P ; 93 % Ni), (10 % P ; 90 % Ni) étant étudiés après différents traitements thermiques. En dessous de 400 A, V_{H_s} des lames recuites à 400°C croît très rapidement.

La structure désordonnée des films stabilisés à $T_R < 200^\circ\text{C}$ modifié β comme dans le cas de résistivité et V_H augmente lorsque l'épaisseur est inférieure à une valeur a_1 plus forte que précédemment.

. Sur les Fig. (IV.4) et (IV.5), nous constatons effectivement que la pente de V_H après saturation croît lorsque l'épaisseur diminue.

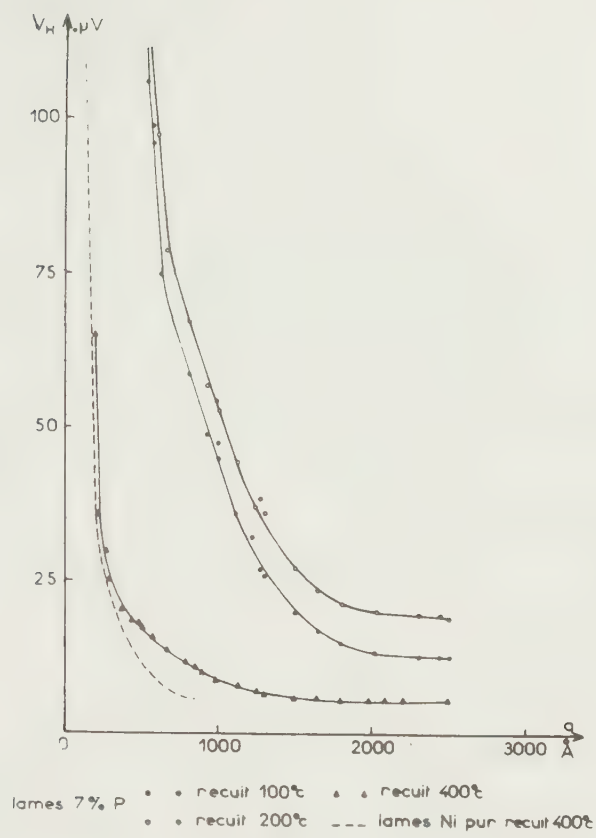


Fig. IV - 7

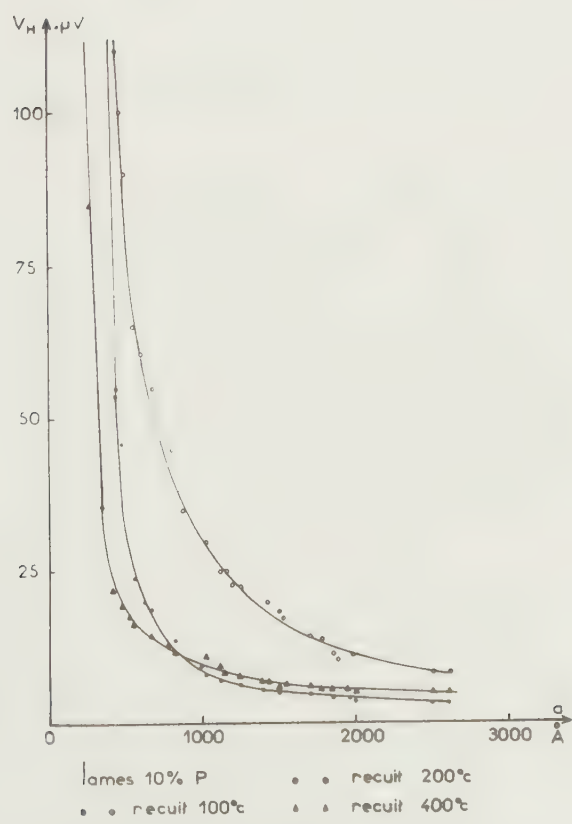


Fig. IV - 8

En dessous de 200 Å, la résistance des couches est très grande, même après un recuit prolongé à 400 ou 450°C. Il n'est plus possible de compenser la tension résiduelle V_0 par suite de nombreuses fluctuations dues au bruit de fond et aux perturbations créées par le passage du courant, la structure du film étant dans ce cas discontinue; l'effet Hall n'est plus mesurable.

C) Influence du phosphore

Le rôle du phosphore sur l'effet Hall des dépôts, peut être déduit de l'étude comparative des Fig. (IV.4) à (IV.8) et du tableau (IV.1) où les valeurs V_H ($T_M = 20^\circ\text{C}$) sont données pour trois épaisseurs (1500, 1000, 600 Å) prises dans les trois principales compositions (3,5 % ; 7 % ; 10 % P) et après recuit aux températures T_R (100 ; 200 ; 300 ; 400°C).

Le phénomène se présente sous deux aspects :

. Tant que le matériau se trouve dans un état métastable ($T_R \leq 300^\circ\text{C}$), quelle que soit l'épaisseur, la tension transverse est une fonction décroissante de la teneur en métalloïde.

. Lorsque les phases nickel et phosphore de nickel sont précipitées, V_H chute brutalement comme la résistivité électrique. Lorsque la stabilité est atteinte, V_H accuse une légère croissance avec la concentration en métalloïde, sa valeur restant voisine de celle du nickel pur, dans le cas des lames épaisses ($a \geq 1500$ Å). Annaev et Rozyev [154] ont observé une augmentation de V_H avec le pourcentage d'élément non ferromagnétique dissous dans le nickel.

Recuit T_R °C \ Pourcentage P masse		3,5	7	10
100°C	1500 A	35 μ V	20 μ V	4 μ V
	1000 A	56 μ V	45 μ V	10 μ V
	600 A	90 μ V	80 μ V	20 μ V
200°C	1500 A	38 μ V	28 μ V	18,5 μ V
	1000 A	60 μ V	52 μ V	30 μ V
	600 A	93 μ V	95 μ V	60 μ V
300°C	1500 A	25 μ V	26 μ V	14,5 μ V
	1000 A	47 μ V	46 μ V	20 μ V
	600 A	55 μ V	85 μ V	46 μ V
400°C	1500 A	5 μ V	6 μ V	6,5 μ V
	1000 A	8 μ V	9 μ V	10 μ V
	600 A	14 μ V	15 μ V	16 μ V

- TABLEAU (IV.1)

Il est intéressant de noter que la diminution de tension enregistrée en passant du domaine I au domaine II, est sensiblement la même que celle de la résistivité ρ_e dans le même intervalle. Nous le constatons dans le tableau (IV.2) où les valeurs des rapports $\frac{\Delta V_H}{V_H} = \frac{V_{HI} - V_{HII}}{V_{HI}}$ sont comparées à $\frac{\Delta \rho_e}{\rho_e} = \frac{\rho_I - \rho_{II}}{\rho_I}$ pour les trois compositions étudiées.

V_{HI} et ρ_I sont respectivement la tension de Hall et la résistivité électrique, mesurées à 20°C, d'échantillons de 1500 A recuits à 200°C. V_{HII} et ρ_{II} les mêmes grandeurs mesurées dans les mêmes conditions sur les échantillons recuits à 400°C.

Concentration P en masse	3,5 %	7 %	10 %
$\frac{\Delta V_H}{V_H}$	0,85	0,78	0,67
$\frac{\Delta \rho_e}{\rho_e}$	0,67	0,72	0,67

- TABLEAU IV.2 -

Ainsi, l'évolution structurale du matériau, conditionne étroitement ses caractères physiques : effet Hall, résistivité électrique, aimantation.

Traitée thermiquement dans le domaine I, la matrice ne présente qu'un ordre local. La tension est d'autant plus faible, que la quantité de phosphore désorganisant la structure est plus grande.

L'étude magnétique des dépôts cristallisés, a montré que l'aimantation est produite par les atomes de nickel qui conservent pratiquement les mêmes caractères que dans le corps pur (J_s à 0°K, n_0 magnéton de Bohr, induction à saturation B_s). Dans le domaine II, quelles que soient l'épaisseur et la teneur en phosphore, V_H étant proportionnel à J , l'effet Hall des lames épaisses de NiP devient très voisin de celui du nickel pur.

La faible augmentation observée avec le pourcentage en métal-loïde, peut provenir d'une contribution du phosphore de nickel Ni_3P paramagnétique [48].

Entre 1000 et 300 Å, la différence plus importante entre $V_H(NiP)$ et $V_H(Ni)$, peut s'interpréter sur la base du modèle granulaire envisagé précédemment. La fonction $f_2(\alpha, \beta)$ prend des valeurs notables à partir d'une épaisseur a_0 telle que $a_0(NiP)$ est supérieure à $a_0(Ni)$.

III.- EFFET HALL EN FONCTION DU CHAMP A DIFFERENTES TEMPERATURES

L'évolution de l'effet Hall en fonction du champ B et de la température de mesure, dépend essentiellement de sa structure, donc du domaine de stabilisation par recuit à la température T_R .

Nous examinons des échantillons traités thermiquement à $T_R = 200^\circ\text{C}$ (domaine I) puis à $T_R = 400^\circ\text{C}$ (domaine II). Pour des recuits à 100 et 300°C , V_H suit un processus semblable à celui du domaine I.

De nombreuses mesures de V_H portent sur des films de $650 \text{ \AA}$. Nous avons choisi cette épaisseur uniquement parce que les tensions qui lui correspondent, sont relativement importantes, ce qui facilite l'observation des phénomènes ; mais les conclusions restent vraies à toute épaisseur.

A - Domaine I

Les fig. (IV.9) ; (IV.12) et (IV.14) montrent la variation de l'effet Hall avec la température de mesure.

Les courbes de la Fig.(IV.9) représentent différentes isothermes de V_H en fonction de l'induction B, d'un film de $650 \text{ \AA}$ contenant 3,5 % P. L'influence de la composition est mise en évidence Fig. (IV.11) où V_H^s , tension de Hall à saturation, d'une lame de $650 \text{ \AA}$ est portée en fonction de T_M .

L'épaisseur étant prise comme variable, les Fig. (IV.12) et (IV.14) montrent plusieurs isothermes de V_H correspondant respectivement aux dépôts ; (7 % P ; 93 % Ni) , (10 % P ; ^{90}Ni).

Nous constatons alors que, dans le domaine I, quelles que soient l'épaisseur des films et leur teneur en métalloïde, l'effet Hall décroît lorsque la température de mesure augmente. Dans ces conditions, l'agitation thermique provoque un certain désordre entraînant, comme

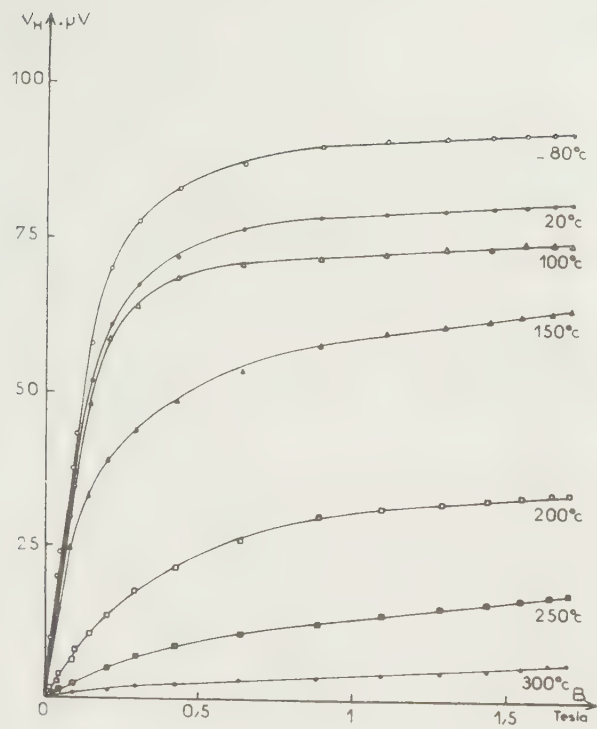


Fig. IV - 9

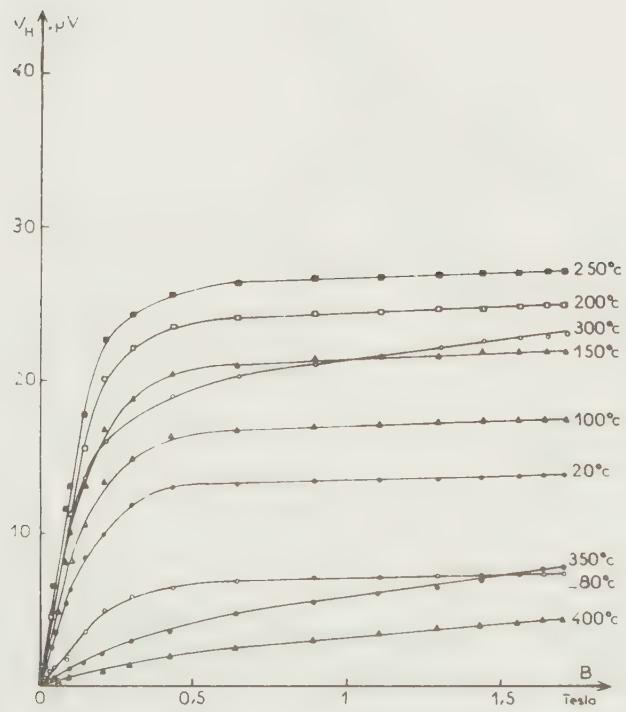


Fig. IV - 10

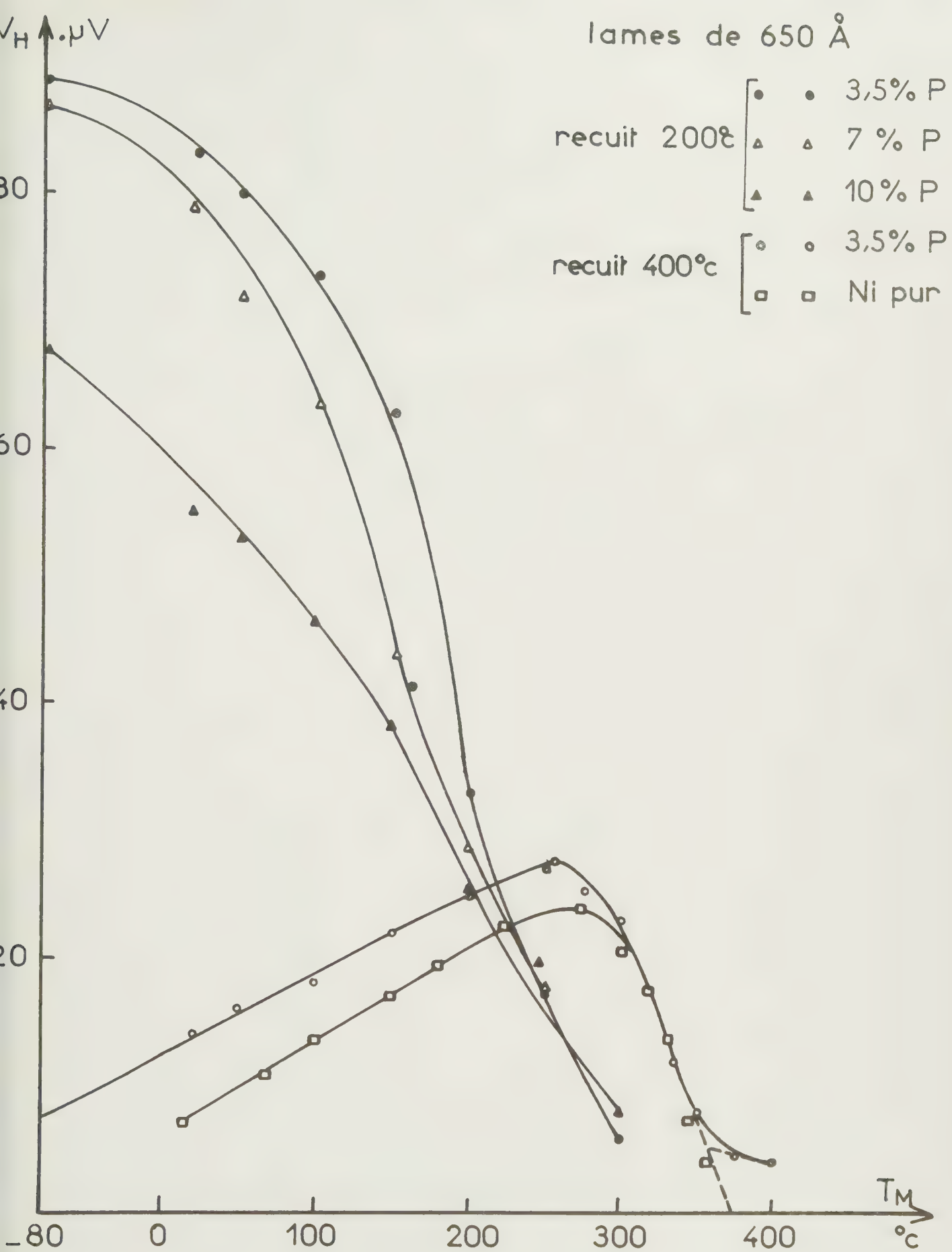


Fig- IV _ 11

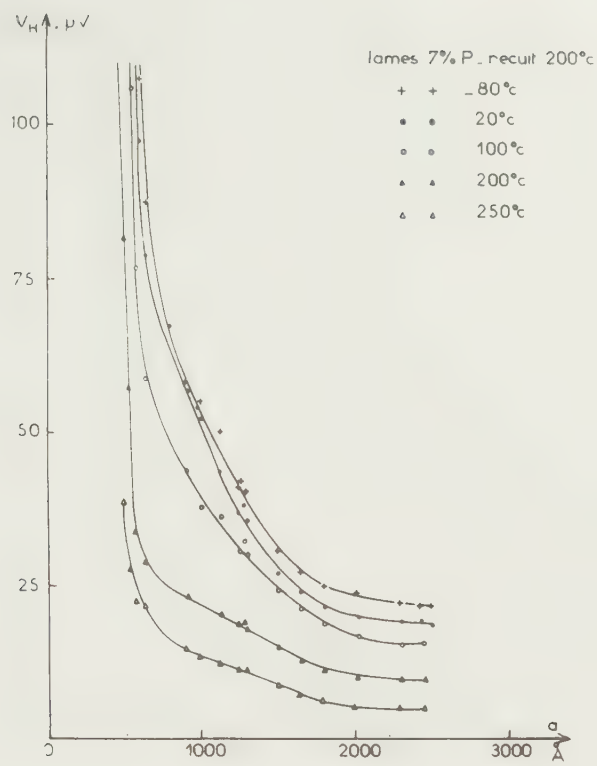


Fig- IV_12

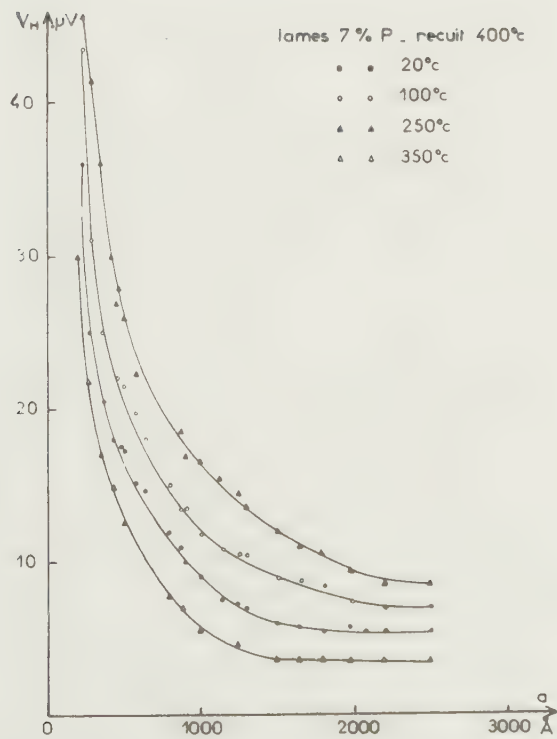


Fig. IV. 13

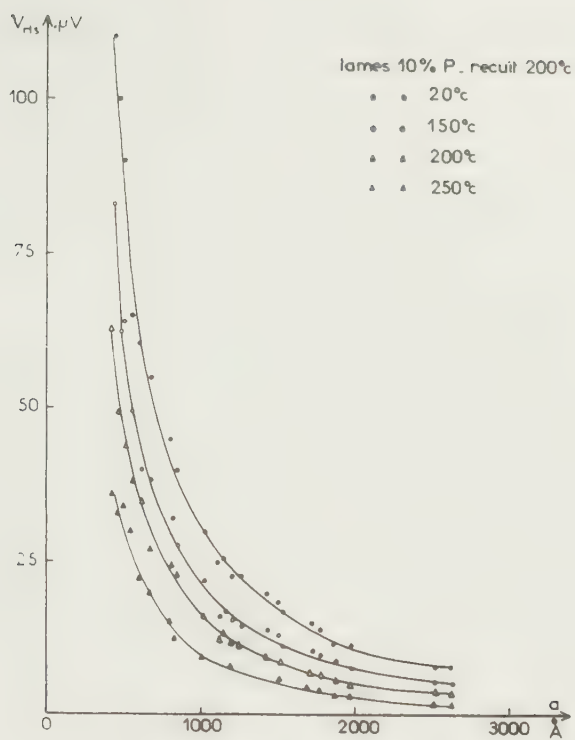


Fig. IV_14

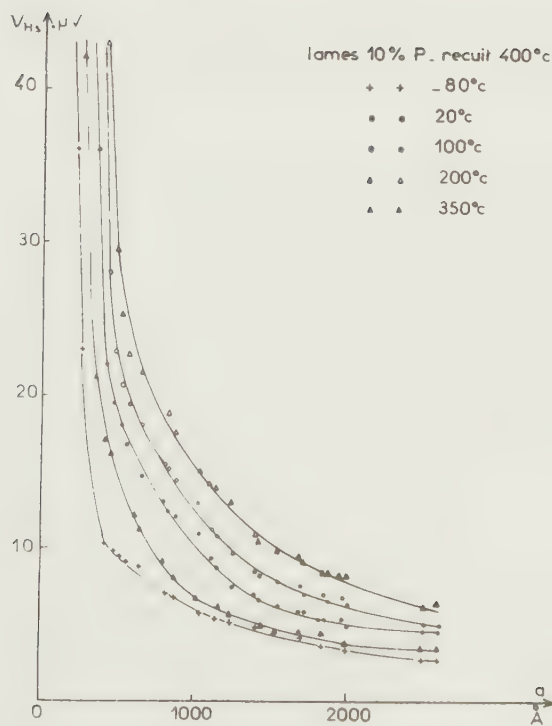


Fig. IV_15

dans le cas du phosphore, une diminution de V_H .

Pour T_M comprise entre -80°C et 200°C , V_H varie de façon quasi réversible ; la stabilisation préalable, a figé la substance dans un état intermédiaire dont l'énergie libre est inférieure à celle caractérisant l'état initial. V_H diminue irréversiblement si $T_M > T_R$ et ceci d'autant plus que T_M croît : la structure de l'échantillon évolue, les phases Ni et Ni_3P se séparent (Chap. III), ce que traduit une brusque augmentation de la conductivité électrique. Les deux phénomènes semblent ici étroitement liés.

B - Domaine II.

La Fig. (IV.10) représente la tension de Hall en fonction de l'induction appliquée, pour un film de 650 Å contenant 3,5 % P et pour diverses températures entre -80°C et 400°C ; $V_{H_s} = f(T_M)$ apparaît sur la Fig. (IV.11).

Les courbes des Fig. (IV.13) et (IV.15) sont les homologues des Fig. (IV.12) et (IV.14), les échantillons étant cette fois cristallisés.

A induction constante, V_H augmente d'abord avec la température, atteint un maximum vers 260°C Fig. (IV.11), décroît ensuite et revient à des valeurs inférieures à celles de l'ambiante pour $T_M > 350^\circ\text{C}$. Ce comportement, observé sur tous les films quelles que soient leur épaisseur et leur composition Fig. (IV.13) et (IV.15), est qualitativement semblable à celui des lames de nickel pur [71], [114], [148] et du nickel massif [147].

L'extrémum de V_H se déplace vers les températures plus faibles, lorsque la teneur en métalloïde croît (tableau IV.3)

Teneur en P.	0 %	3,5 %	7 %	10 %
Position du maximum T_M	270°C	260°C	255°C	250°C

- TABLEAU IV.3 -

Nous tenterons d'expliquer la décroissance de V_H , lorsque nous étudierons la constante extraordinaire R_1 , qui présente la même particularité.

L'induction nécessaire à la saturation d'un film d'épaisseur donnée, croît avec la température de mesure T_M . Si $T_M \approx 350^\circ\text{C}$, la séparation entre l'effet dû à l'aimantation et celui dû au champ est de plus en plus difficile à observer. Le comportement des lames devient paramagnétique.

Morita et Taniyama [155] ont étudié les propriétés électriques et magnétoélectriques des couches minces de nickel. Ces auteurs déterminent une valeur approchée du point de Curie T_C à partir du point de concours des deux droites tracées en pointillés Fig. (IV.11). Dans le cas des lames de nickel phosphore, la méthode permet de conclure qualitativement que T_C décroît lorsque le pourcentage en phosphore augmente, résultat confirmé par les mesures de résistivité. T_C est trouvé voisin de 356°C pour les alliages à 3,5 % P, il se situe aux environs de 352°C pour 10 % P.

IV.- ANGLE D'ANISOTROPIE MAGNETOGALVANIQUE

Nous avons vu, chapitre I, que dans la matière isotrope, le champ électrique $\vec{E}$ et la densité de courant $\vec{j}$ sont parallèles. Dans la matière aimantée ou soumise à un champ magnétique, ces deux vecteurs forment un angle ϕ qui représente un des aspects de l'anisotropie de la conductibilité électrique causée par l'application de B. ϕ est appelé angle d'anisotropie magnétogalvanique. Sa valeur est donnée par la relation (I.10).

$$\phi = \frac{\rho_H}{\rho_e}$$

Jan [23] a montré que ϕ n'a de sens que si les deux paramètres indépendants ρ_H et ρ_e sont mesurés sur le même échantillon. Ils sont en effet très sensibles au degré de pureté du matériau.

Nous avons vu, chapitre II, que cette condition est remplie ; nous calculons alors la valeur de ϕ à partir de l'équation (I.10).

La connaissance de la résistivité et de la tension de Hall des films de NiP, permet de prévoir, à priori, l'évolution de ϕ . Les dépôts étant par exemple stabilisés à 400°C, les tensions transverses, d'un film de nickel pur ou d'alliage à 10 % P, sont assez voisines. Par contre, ρ_e croît fortement avec la teneur en métalloïde. Nous devons donc observer, pour une épaisseur a , une induction B et une température de mesure T_M données, une décroissance de ϕ lorsque le matériau s'enrichit en phosphore.

Les paramètres ($T_R = 400^\circ\text{C}$, $a = 1500 \text{ \AA}$, B) étant fixés, quand T_M varie entre -80°C et 200°C , V_H croît plus vite que ρ_e . L'inverse se produit au delà de $T_M = 200^\circ\text{C}$, nous devons donc enregistrer une augmentation de l'angle ϕ dans l'intervalle ΔT_M considéré, avec passage par un maximum et décroissance au delà.

Pour la même raison, dans le domaine I, ϕ diminue lorsque T_M augmente.

Ces remarques sont confirmées par les courbes de la Fig. (IV. 16) ou ϕ_s (angle à saturation) des dépôts épais cristallisés pris dans les trois principales compositions, est représenté à diverses températures entre -80°C et 400°C .

Nous avons montré par ailleurs [149] que ϕ diminue avec l'épaisseur.

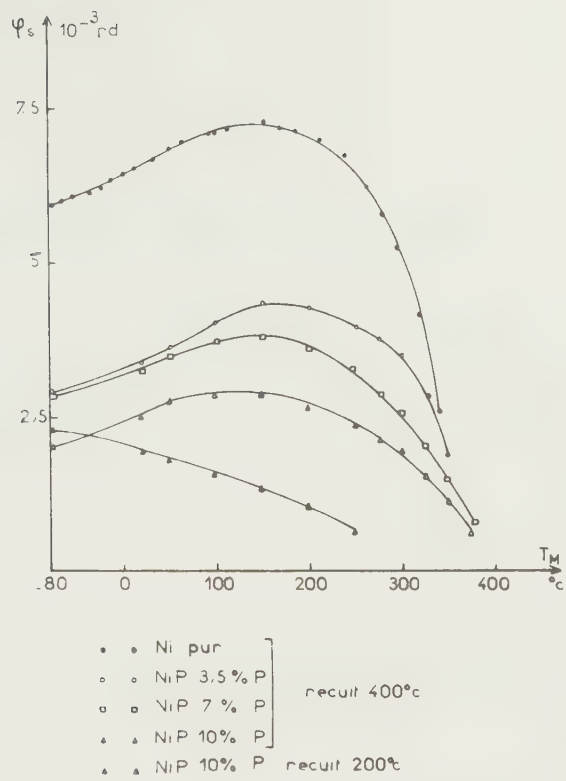


Fig. IV-16

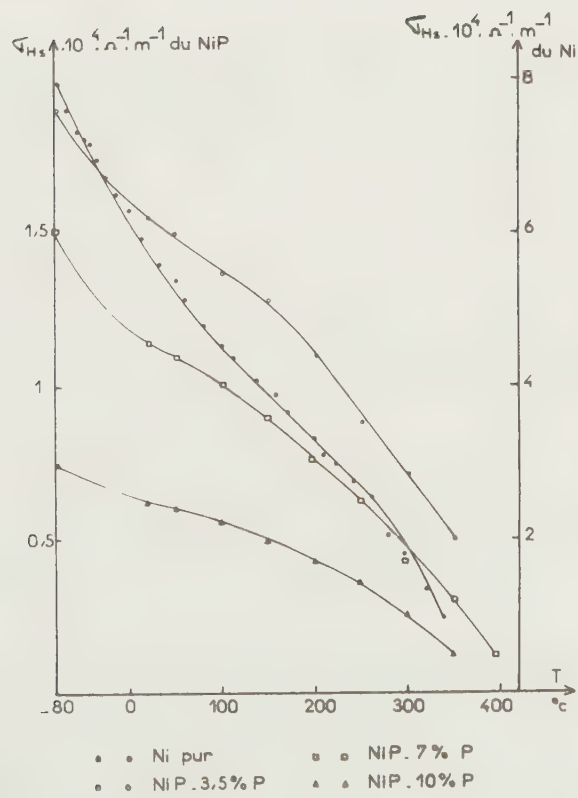


Fig. IV-17

V.- CONDUCTIVITE MAGNETOGALVANIQUE σ_H .

Par définition, la conductibilité magnétogalvanique transversale σ_H , est le rapport de la composante de la densité de courant perpendiculaire au champ électrique $\vec{E}$ et le module de $\vec{E}$ [23], [25] .

$$\sigma_H = \frac{j \cdot \sin \phi}{E} = \frac{\rho_H}{2 \rho + \rho_H} \neq \frac{\rho_H}{2 \rho_H} \quad (IV.5)$$

Ce paramètre, introduit par Perrier [156] , varie simplement en fonction de la température, comme l'a montré Jan [23] dans le cas du nickel.

Nous vérifions, Fig. (IV.17), qu'il en est de même pour des échantillons épais cristallisés de NiP, magnétiquement saturés, (3,5 % ; 7 % , 10 % P). De même, pour une température de mesure donnée, σ_H (NiP) diminue lorsque le pourcentage d'impureté croît. Une analyse analogue à celle du paragraphe précédent, conduirait à ces mêmes conclusions.

Nous avons signalé d'autre part [149], que σ_H des lames de nickel phosphore, est d'autant plus grande que le matériau est cristallisé et qu'à T_R fixée , σ_H est proportionnel à l'épaisseur.

VI.- CONCLUSION

L'étude de l'effet Hall des lames de nickel phosphore, met en évidence le caractère métallique et ferromagnétique du matériau.

L'importance du phénomène et son évolution avec la température, dépendent étroitement de l'état structural, lié à la présence du phosphore et au traitement thermique.

Si le recuit n'excède pas 200°C, pour une température T_M et une épaisseur données, V_H décroît si la concentration en métalloïde augmente. V_H ($T_M = 20^\circ\text{C}$) d'une lame ainsi traitée, est toujours supérieure à celle du même échantillon cristallisé.

Dans le domaine I, la tension varie en sens inverse de T_M . Elle est très faible au delà de 250°C. Nous avons relié ce phénomène à la transformation structurale irréversible traduite par la chute de résistivité électrique.

Cependant, en comparant ce comportement à celui des films cristallisés, pour lesquels V_H tend vers zéro lorsque T_M est supérieure au point de Curie T_C , nous pouvons conclure qu'apparemment le point de Curie des dépôts de nickel phosphore recuits à 200°C, se situe au voisinage de 250°C.

Cette observation paraît en accord avec les mesures d'Albert et Kovac [99] qui trouvent $T_C = 200^\circ\text{C}$ pour l'alliage 3,5 % P non traité thermiquement.

La décroissance rapide de V_H pourrait alors aussi s'expliquer par la disparition de l'aimantation.

Ceci n'est pas en contradiction avec le raisonnement qui nous a conduit à la relation (III.2), donnant la valeur moyenne $\langle J \rangle$ de l'aimantation d'un film constitué de fines particules. Cette analyse étant formellement identique à la théorie du champ moléculaire de Weiss, nous en déduisons que $\langle J \rangle$ s'annule pour

$$T_A = \mu_0 \frac{N \cdot J_s^2 \langle V^2 \rangle}{3 k_B} \cdot W$$

que l'on peut désigner comme point de Curie apparent, car il peut être différent de T_C , température à laquelle J_s des grains s'annule.

Si $T_M < T_A$, le film est ferromagnétique, si $T_M > T_A$ il est superparamagnétique [101].

Les dépôts de nickel phosphore recuits à 200°C, pourraient ainsi présenter ce caractère.

Lorsque les phases sont cristallisées, l'effet Hall de ces films est comparable à celui des couches de nickel pur évaporé. Nous observons pratiquement les mêmes valeurs et le même comportement en

fonction de la température. Les atomes de nickel, non liés au phosphore, qui contribuent à l'aimantation du matériau, sont également responsables de faibles valeurs de la tension de Hall.

CONSTANTE DE HALL ORDINAIRE R_0

I.- ASPECT THEORIQUE

Nous avons vu, chapitre I (§ II.D), que les courbes représentant les isothermes de la résistivité de Hall ρ_H en fonction de l'induction B Fig. (I.2) ont même allure que celles donnant $V_H = f(B)$ Fig. (IV.9). Elles comportent deux parties linéaires dont l'intersection définit la valeur B_s du champ à partir duquel commence la saturation.

La pente de la demi-droite se rapportant aux champs intenses, a pour valeur R_0^* (I.48).

$$\left. \begin{aligned} R_0^* &= R_0 + \mu_0 \cdot (R_1 - R_0) \cdot \left(\frac{dJ}{dB}\right)_{B > B_s} \\ R_0^* &= R_0 + (R_1 - R_0) \frac{\chi_s}{1 + \chi_s} \end{aligned} \right\} \quad \text{I.48)}$$

relations qui permettent de calculer R_0 si l'on connaît soit R_1 et $\left(\frac{dJ}{dB}\right)_{B > B_s}$, soit R_1 et χ_s .

Les mesures d'aimantation effectuées entre la température de l'hélium liquide et 200°C, sur des échantillons épais recuits à 200 et 400°C (Fig. (III.9), montrent que $\left(\frac{dJ}{dB}\right)_{B > B_s} \neq 0$; ce qui est le cas le plus généralement admis pour le nickel ^{59}Ni [34] et ses alliages [157].

Au delà de 200°C, nous pouvons nous référer au nickel pur qui possède, au voisinage du point de Curie, une susceptibilité $\chi_s = 2,96 \cdot 10^{-4}$ (MKSA) [34], [158]. Considérons l'alliage à 10 % P, qui, par suite de la forte valeur de R_1 , pourrait apporter une contribution non négligeable au deuxième terme de (I.48). En supposant $\chi_s(\text{NiP})$ du même ordre de grandeur que celui du nickel, cette participation est de l'ordre de 3 %, quantité inférieure aux erreurs expérimentales évaluées à 5 % dans le

domaine considéré.

Dans toute les expériences, la pente de la deuxième demi-droite, fournit directement la valeur de la constante ordinaire R_0 .

On attribue généralement à l'effet Hall observable après saturation, la même origine que celui des matériaux non ferromagnétiques ; d'où l'appellation d'effet ordinaire.

Dans le modèle de bande unique des métaux normaux, la détermination de la constante de Hall R_H , conduit au calcul direct du nombre n d'électrons de conduction par atome :

$$n = - \frac{1}{R_H \cdot N \cdot e} \quad (\text{IV.6})$$

N le nombre d'atomes par unité de volume
 e la charge de l'électron.

En étudiant l'effet Hall du nickel [28] et de ses alliages [159], Pugh et ses collaborateurs ont montré que, pour ces matériaux, le nombre n trouvé en remplaçant R_H par R_0 dans la relation précédente, était dans un rapport 2 avec celui déduit des mesures d'aimantation à saturation au voisinage du zéro absolu. Pour tenter de réduire cette discordance, ces chercheurs postulent que, dans le cas des ferromagnétiques, n doit être remplacé par n^* nombre effectif d'électrons de conduction par atome. Compte tenu de la structure électronique des métaux de transition, deux possibilités sont à envisager

$$a - \frac{n_s}{2} \leq n^* \leq n_s$$

$b - n^*$ se situe hors de l'intervalle précédent
 n_s est le nombre d'électrons de la couche 4s.

$$A - \frac{n_s}{2} \leq n^* \leq n_s$$

Supposons négligeable la conduction de la bande 3d et la bande 4s constituée de deux sous couches dont les électrons en nombre n_a et n_p ont

des spins respectivement antiparallèles et parallèles au champ magnétique, la conductivité totale $\sigma = \sigma_a + \sigma_p$. La phénoménologie de l'effet Hall des ferromagnétiques a montré (I.27) que le champ électrique transversal satisfait à la relation :

$$\left. \begin{aligned} E_{x_2} &= \mu_o \cdot j \cdot (R_o H_i + R_l J) = \mu_o \cdot \sigma \cdot E_{x_1} (R_o \cdot H_i + R_l J) \\ \sigma \cdot E_{x_2} &= \mu_o \cdot \sigma^2 \cdot E_{x_1} (R_o \cdot H_i + R_l J) \end{aligned} \right\} \quad (IV.7)$$

Dans le modèle choisi, E_{x_2} résulte expérimentalement de la superposition de deux champs $E_{x_{2a}}$ et $E_{x_{2p}}$ correspondant à la tension de Hall produite par chacune des sous couches.

$$\left. \begin{aligned} \sigma_a \cdot E_{x_{2a}} &= \mu_o \cdot \sigma_a^2 \cdot E_{x_1} (R_{oa} \cdot H_i + R_{la} \cdot J) \\ \sigma_p \cdot E_{x_{2p}} &= \mu_o \cdot \sigma_p^2 \cdot E_{x_1} (R_{op} \cdot H_i + R_{lp} \cdot J) \end{aligned} \right\} \quad (IV.8)$$

La mesure potentiométrique de V_H , entraîne la nullité du courant suivant $\vec{o x_2}$, ($j_{x_2} = \sum_k \sigma_k \cdot E_k = 0$)

$$\sigma \cdot E_{x_2} = \sigma_a \cdot E_{x_a} + \sigma_p \cdot E_{x_p} \quad (IV.9)$$

Sommons membre à membre les deux relations (IV.8)

$$\sigma \cdot E_{x_2} = \mu_o \cdot E_{x_1} \cdot H_i \sum_{k=aetp} \sigma_k^2 \cdot R_{ok} + \mu_o \cdot E_{x_1} \cdot J \sum_{k=aetp} \sigma_k^2 \cdot R_{lk} \quad (IV.10)$$

En comparant (IV.7) et (IV.10) et en nous intéressant uniquement à l'effet ordinaire, nous déduisons [160]

$$\left. \begin{aligned} \sigma^2 \cdot R_o &= \sum_k \sigma_k^2 \cdot R_{ok} \\ R_{ok} &= - \frac{1}{N \cdot e \cdot n_k} \end{aligned} \right\} \quad (IV.11)$$

k remplaçant les indices a et p, dans l'hypothèse envisagée, le coefficient R_o s'exprime par :

$$R_o = -\frac{1}{N.e} \left[\frac{1}{n_p} \left(\frac{\sigma_p}{\sigma} \right)^2 + \frac{1}{n_a} \left(\frac{\sigma_a}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (IV.12)$$

Pour les électrons de conduction de la bande s, les deux orientations sont également probables ;

$$n_a = n_p = \frac{n_s}{2} \quad (IV.13)$$

en posant $\beta_o = \frac{\sigma_a}{\sigma_p}$, (IV.12) s'écrit encore :

$$R_o = -\frac{2}{N_o.e.n_s} \left[1 - \frac{2\beta_o}{(1+\beta_o)^2} \right] \quad (IV.14)$$

R_o dépend seulement du rapport des conductivités des deux sous couches $4s$.

. Au delà du point de Curie $T_M > T_c$, les deux sous couches sont équivalentes, $\beta_o = 1$

$$R_o = -\frac{1}{N.e.n_s} \quad (IV.15)$$

. En deçà du point de Curie, Mott [131] a montré qu'il existait une relation simple liant β_o à l'aimantation du matériau.

Il étudie l'évolution de la résistivité d'un métal ferromagnétique en fonction de la température et admet les hypothèses suivantes :

- les transitions à l'intérieur de la bande s sont négligeables devant la probabilité de transition s-d.
- l'orientation du spin se conserve lors d'une transition s-d

Il obtient alors la relation :

$$\beta_o = \frac{\sigma_a}{\sigma_p} = \frac{P_p}{P_a} = \left(\frac{N_p}{N_a} \right)^{1/3} \quad (IV.16)$$

P_p et P_a sont les probabilités de transition s-d des électrons à spins parallèles et antiparallèles au champ. N_p et N_a sont respectivement les nombres de trous dans les sous couches 3d parallèles et antiparallèles. Ces quantités peuvent être reliées au nombre total de trous N_d de la bande 3d et à l'aimantation J par les équations :

$$\left. \begin{aligned} N_p &= \frac{1}{2} N_d \left(1 - \frac{J}{\mu_B \cdot N_d} \right) \\ N_a &= \frac{1}{2} N_d \left(1 + \frac{J}{\mu_B \cdot N_d} \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.17})$$

$$\beta_o = \left(\frac{N_p}{N_a} \right)^{1/3} = \left[\frac{1 - \frac{J}{\mu_B \cdot N_d}}{1 + \frac{J}{\mu_B \cdot N_d}} \right]^{1/3} = \left[\frac{1 - \lambda m}{1 + \lambda m} \right]^{1/3} \quad (\text{IV.18})$$

avec $m = \frac{J_s(T_M)}{J_s(0^\circ K)}$; $\lambda = \frac{J_s(0^\circ K)}{\mu_B \cdot N_d}$

$\lambda \cdot \mu_B$ est le moment magnétique effectif associé à un trou de la bande 3d.

Dans la limite de validité des approximations de cette analyse, les équations (IV.14) et (IV.18) donnent une description satisfaisante de la variation de R_o avec la température. Elles ont pu être appliquées avec succès par Allison et Pugh [45] [165] aux alliages Co-Ni, Cu-Ni et CoFe.

$$\underline{B - Si \quad n^* \gg n_s \quad \text{ou} \quad n^* \ll \frac{n_s}{2}}$$

La détermination expérimentale de la constante ordinaire du nickel pur [31] , conduit à une valeur $n^* = 1,14$ électrons par atome, supérieure à n_s . Par contre, pour certains alliages tels que Ni, Cu, Fe [157] n^* peut être inférieur à 0,27. Dans l'un et l'autre cas, l'interprétation précédente n'est plus valable.

Pugh et ses collaborateurs [162] considèrent alors que la conductivité des trous de la bande 3d n'est plus négligeable et généralisent la relation (I.14) de Sondheimer :

$$R_o = - \frac{1}{N.e} \left[\frac{1}{n_e} \left(\frac{\sigma_e}{\sigma} \right)^2 - \frac{1}{n_t} \left(\frac{\sigma_t}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (I.14)$$

en faisant intervenir la différence de mobilité existant entre les deux orientations du spin.

Ils supposent que les bandes du nickel sont constituées de deux sous couches sphériques d'électrons 4s et deux sous couches sphériques de trous 3d ayant toutes des temps de relaxation isotropes.

Les équations (IV.11) restant toujours valables, nous écrivons immédiatement

$$R_o = - \frac{1}{N.e} \left[\frac{1}{n_{sp}} \left(\frac{\sigma_{sp}}{\sigma} \right)^2 + \frac{1}{n_{sa}} \left(\frac{\sigma_{sa}}{\sigma} \right)^2 - \frac{1}{n_{dp}} \left(\frac{\sigma_{dp}}{\sigma} \right)^2 - \frac{1}{n_{da}} \left(\frac{\sigma_{da}}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (IV.19)$$

n_{sp} et n_{dp} sont respectivement le nombre d'électrons 4s et de trous 3d ayant leur spin parallèle à $\vec{B}$.

n_{sa} et n_{da} représentent les mêmes grandeurs, mais les spins sont anti-parallèles à $\vec{B}$.

- . Au dessus du point de Curie, les deux sous couches sont équivalentes et dans ce cas, (IV.19) se réduit à (I.14).
- . Si la conduction de la bande d est négligée, les deux derniers termes du crochet s'annulent et R_o est donné par une équation semblable à (IV.12).

Le modèle à quatre bandes proposé par Pugh, permet d'interpréter de manière satisfaisante, la variation de R_o avec la température, pour certains alliages NiCuFe [162].

II.- RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - Influence du recuit et de l'épaisseur.

Les valeurs de R_o , correspondant aux mesures de V_H effectuées à 20°C, sur des lames contenant 3,5 % de phosphore, sont reportées

Fig. (IV.18) en fonction de l'épaisseur et pour différents traitements thermiques.

Le comportement est qualitativement le même que celui des lames de nickel pur [114] et de fer [150]. Il est pratiquement identique quelle que soit la composition envisagée [149].

. La conductivité des films de nickel phosphore étant constamment électronique, la constante R_o est négative. Sa valeur absolue décroît lorsque l'échantillon passe du domaine I au domaine II ; donc le nombre n^* d'électrons de conduction par atome augmente.

Dans un composé métallique, la création d'ordre dans la structure s'accompagne d'une augmentation de la conductibilité. La variation du coefficient ordinaire de Hall, traduit ainsi l'évolution cristallographique du matériau.

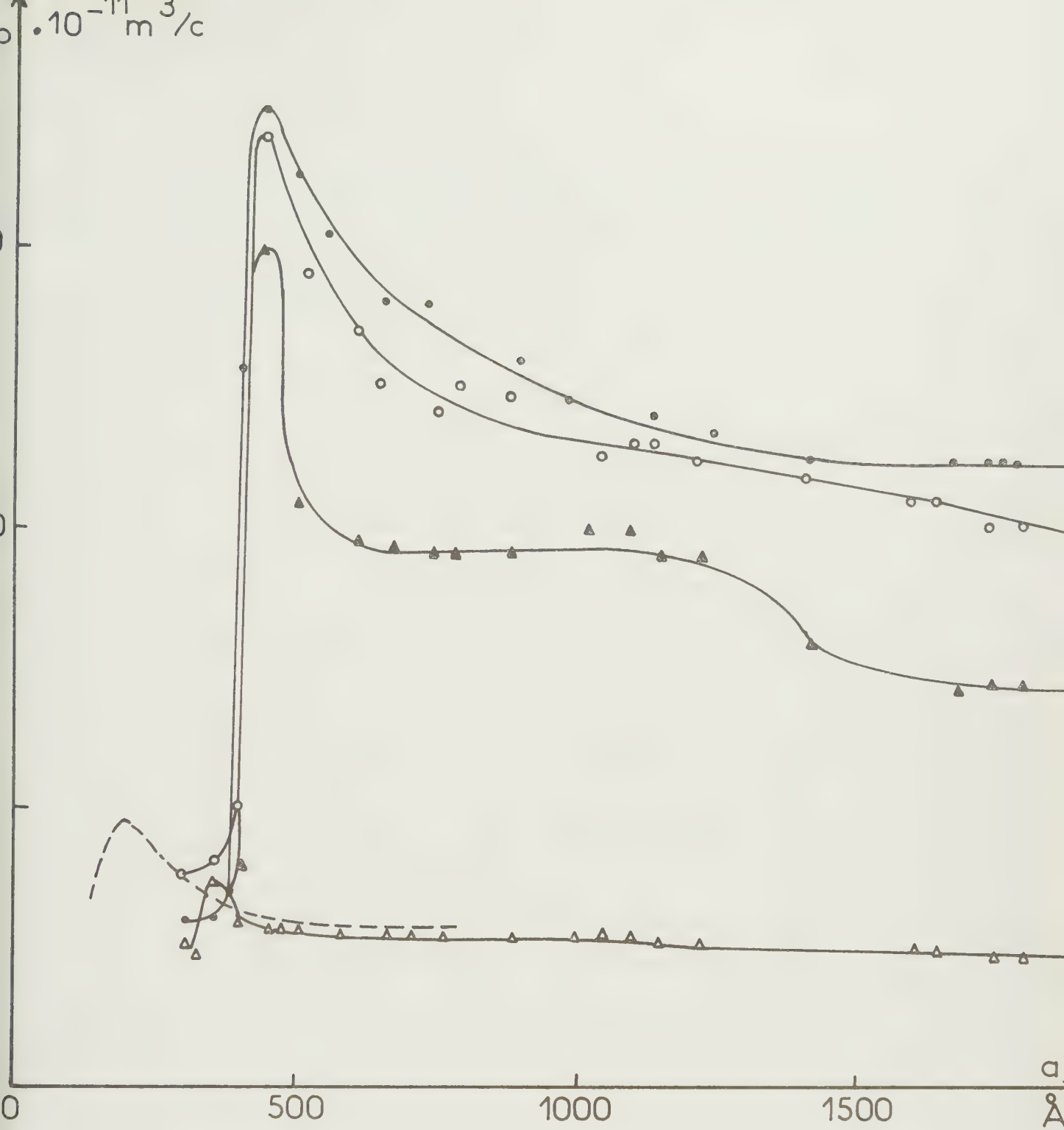
. Pour un recuit donné, la courbe $R_o = f(a)$ engendre un maximum situé dans le domaine des faibles épaisseurs. Lorsque la structure du film tend à devenir granulaire, les relations (IV.4) montrent que les constantes de Hall sont multipliées par une fonction $f_1(\alpha, \beta)$ et, à chacune d'elles, s'ajoute un terme proportionnel à $\beta = \frac{\ell_2}{\ell_1}$.

La pente de la courbe $\rho_H = f(B)$, aux champs forts, s'écrit alors :

$$R_o^* = R_o \cdot f_1(\alpha, \beta) + R_{H_2} \cdot f_2(\alpha, \beta) \quad (IV.20)$$

Si β n'est pas trop grand, la fonction $f_1(\alpha, \beta)$ restant voisine de l'unité, la contribution du milieu intergranulaire peut être notable. Dans ces conditions, la valeur absolue de la constante de Hall augmente. Par contre, lorsque le rapport $\frac{\ell_2}{\ell_1}$ devient grand, $f_1(\alpha, \beta)$ décroît, ainsi que le premier terme de (IV.20). Ce dernier étant prépondérant, R_o^* diminue.

D'autre part, l'étude électrique (Chap. III) a montré que, dans le cas de l'alliage nickel phosphore, et en raison de la présence du métalloïde, l'influence de β est observée à partir d'une épaisseur a_o



- | | | | |
|-----|----------------|-----|-----------------------|
| • • | recuit à 100°C | △ △ | recuit à 400°C |
| ○ ○ | recuit à 200°C | --- | Ni pur recuit à 400°C |
| ▲ ▲ | recuit à 300°C | | |

Fig- IV - 18

supérieure à celle du nickel pur. Cette remarque reste valable pour la constante de Hall ordinaire. Les pics sont décalés par rapport à celui du nickel, et l'abscisse la plus forte, correspond au NiP.

B - Influence de la température

1 - Domaine I

a - Constante ordinaire proprement dite.

Les valeurs de R_o relatives à des lames de 2000Å de composition et d'état structural bien définis, sont portées dans le tableau (IV.4), pour différentes températures de mesure T_M . Les recuits à 100 et 300°C, pouvant être considérés comme des états transitoires, nous analyserons en détail l'évolution de R_o , d'échantillons traités thermiquement à 200°C.

$T_R \backslash T_M$		-80°C	20°C	50°C	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C
100°C	3,5% P	22	24	24	30	30			
	7 % P	23	23,5	27,5	30,5	32	29,5		
	10 % P	13	13,2	13	12,5				
200°C	3,5% P	19,5	20	22	23,5	32,5	35,5	20,5	
	7 % P	20	20,5	24	27,5	30	35	26	
	10 % P	15	15	15	15,5	20	23	20,5	
300°C	3,5% P	14,5	14,5	15	16	19	20,5	25	28
	7 % P	12,5	13	14	16	17,5	18	18,5	31
	10 % P	6,8	6,8	6,8	6,8	7	7	7,5	11

- TABLEAU IV.4 -

Par contre, le comportement des couches à 10% P et plus, vérifié la thèse de Goldenstein [53] et les travaux de Machizaud. Dans ce domaine de composition, les dépôts présentent la structure d'une substance solide amorphe avec seulement un ordre local. Ce dernier point de vue n'exclut d'allieurs pas l'existence de propriétés ferromagnétiques, puisque Gubanov [164] a montré que le ferromagnétisme ne nécessitait pas une structure cristalline. De même au Laboratoire Varnier [79] étudiant les Fe-B-C amorphes stabilisés à 150°C trouve par effet Mössbauer, un comportement nettement ferromagnétique de ces substances.

Nous pouvons ainsi envisager avec Graham [78] [79] et Machizaud [82], que l'alliage, dont la richesse en métalloïde est inférieure à 10%, est une solution solide sursaturée de phosphore dans le nickel microcristallisé. Les microcristaux, dont la taille n'excède pas 50 Å, [90] seraient à l'origine de l'augmentation de R_0 avec T_M .

L'étude expérimentale de la constante de Hall ordinaire R_0 des dépôts de nickel phosphore, à différentes températures, confirme les hypothèses émises par de nombreux chercheurs.

Ces deux constatations permettent de préciser les données du problème cristalllographique abordé au chapitre III (§ II). Nous avons vu en effet, que les diagrammes de diffraction X et les clichés de microdiffraction électroniques, des échantillons recuits à 200°C, ne permettent pas de distinguer une structure microcristallisée d'un état amorphe. Fe, P, C, préparés par trempe ultra rapide à partir de l'état liquide. décelé par Lin [163] qui a étudié l'effet Hall des alliages amorphes est trouvé dans presque tous les métaux liquides. Il a été également couches d'alliage à 10% de phosphore, est une grandeur stable. Ce résultat de la même manière. Dans l'intervalle -80°C, 100°C, la constante R_0 des 200°C. Nous verrons que les films de métal pur cristallisé, se comportent un R_0 qui croît en valeur absolue avec la température entre -80°C et Les dépôts contenant entre 3,5 et 7% de phosphore, ont

b) Nombre effectif d'électrons de conduction par atome n^* .

Cette grandeur, calculée à partir de la relation (IV.6), pour les trois compositions étudiées à la température de 20°C, est donnée dans le tableau (IV.5), les dépôts étant recuits à 200°C. Dans ces conditions, n^* croît avec la concentration en phosphore. Compte tenu des mesures d'aimantation à 4,2°K, ($n_s = 0,48$) nous avons $\frac{n_s}{2} < n^* < n_s$. La conductivité est assurée par les électrons 4s de nickel.

Dans ces conditions, nous avons vu que la théorie émise par Pugh et ses collaborateurs, établit que :

$$\frac{1}{n^*} = \frac{1}{2} n_s \left[1 - \frac{2g_o}{(1+g_o)^2} \right] \quad (IV.14)$$

B_o étant associée au moment magnétique (relations (IV.17 et (IV.18)), nous avons calculé n^* en utilisant cette équation, les résultats des mesures d'aimantation (chap. III) et en considérant un comportement statistique moyen pour chaque atome de nickel. Les valeurs trouvées pour les trois alliages, sont portées dans la ligne 5 du tableau (IV.5).

Les grandeurs n^* et n^* se correspondent à 10 % près ; compte tenu des postulats de départ, avec Pugh [45] [161], nous considérons cet accord comme satisfaisant.

% P masse	3,5	7	10
$ R_o \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{c}$	20	20,5	15
n^* e/atome mesuré	0,35	0,36	0,50
$\beta = \frac{o}{a}$	0,33	0,38	0,45
n^* e/atome calculé	0,38	0,40	0,45

2 - Domaine II

a - Constante ordinaire proprement dite

Les valeurs de R_o , obtenues à partir des mesures effectuées entre -80°C et 400°C sur des lames de 2000 Å cristallisées, dont la teneur en impureté est comprise entre 3,5 et 10 %, sont reproduites Fig.(IV.19). L'examen des courbes conduit aux remarques suivantes :

. Leur allure générale demeure comparable à celle des films de nickel pur [34], [114], [147] et subsiste quelle que soit l'épaisseur étudiée, comme on peut s'en rendre compte Fig. (IV.20) où $R_o = f(T_M)$ est représentée pour trois lames d'épaisseur 1800 Å, 1100 Å, 450 Å de composition (3,5 % P ; 96,5 % Ni).

. Pour T_M variant de -80°C à 150°C , la constante R_o des dépôts renfermant entre 3,5 et 7 % de phosphore paraît plus sensible aux variations de température que le nickel pur. Allison [45] et Huguenin [65] ont observé le même phénomène sur les alliages nickel cuivre. Son origine peut être trouvée dans une dépendance différente des conductivités des bandes 4s et 3d en fonction de la température.

R_o des couches à 10 % de phosphore est relativement indépendant de la température de mesure T_M entre -80 et 250°C . Ceci peut être attribué à l'existence de défauts de structure et aux déformations du réseau qui entraîneraient un comportement analogue à celui de l'état amorphe initial.

. Pour une épaisseur et une température de mesure données, $|R_o|$ des dépôts cristallisés est trois à quatre fois plus faible que celui des mêmes échantillons recuits à 200°C .

. La valeur absolue de la constante ordinaire de Hall atteint un maximum au voisinage du point de Curie du nickel. Lorsque la température est suffisamment élevée, nous avons vu, chapitre III, que la résistivité du matériau cristallisé augmentait rapidement par suite de nombreuses transitions s-d. Nous pouvons alors supposer que la mobilité des électrons 4s est supérieure à celle des trous 3d. Les deux premiers termes de (IV.19) deviennent alors prépondérants et R_o croît.

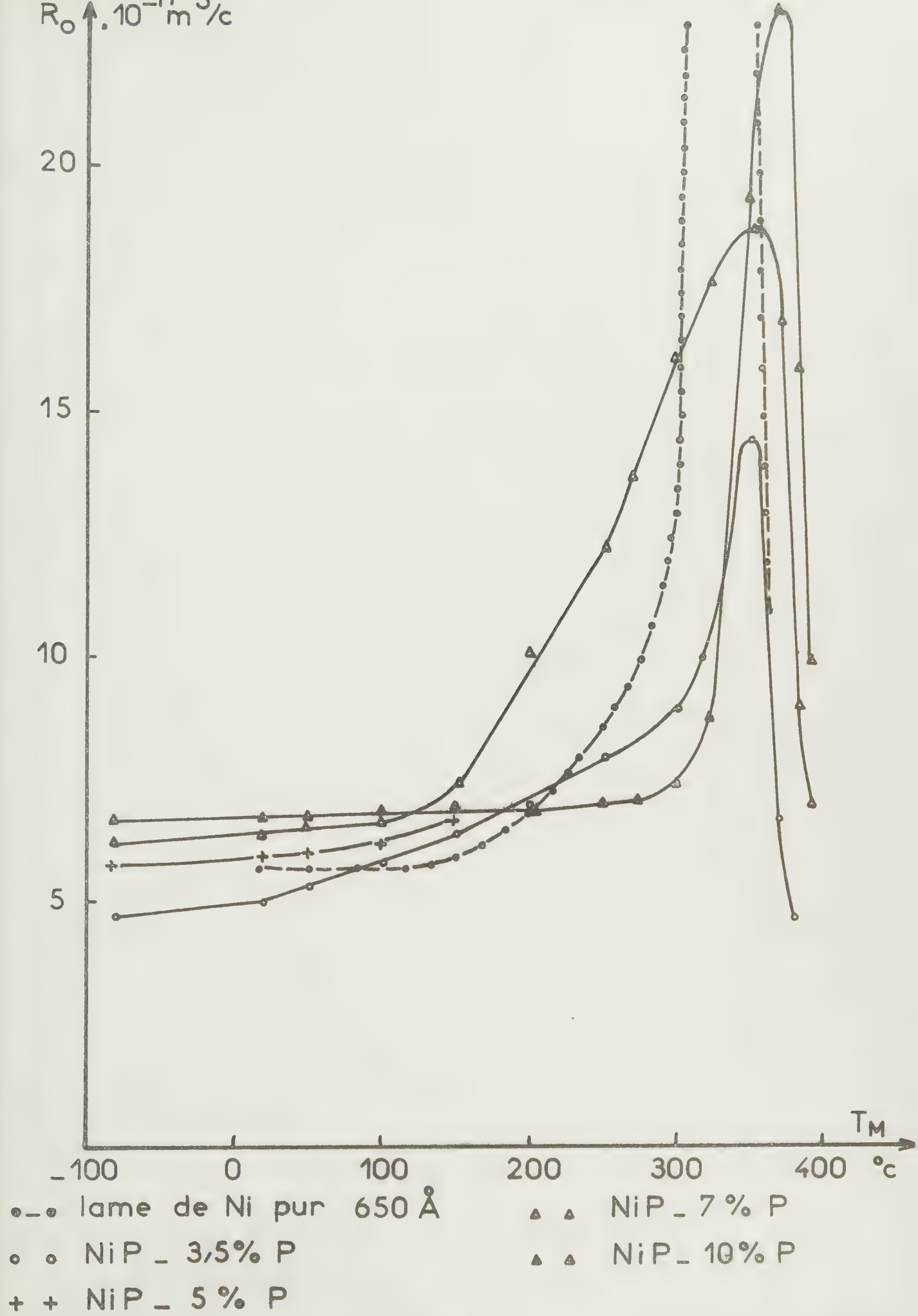
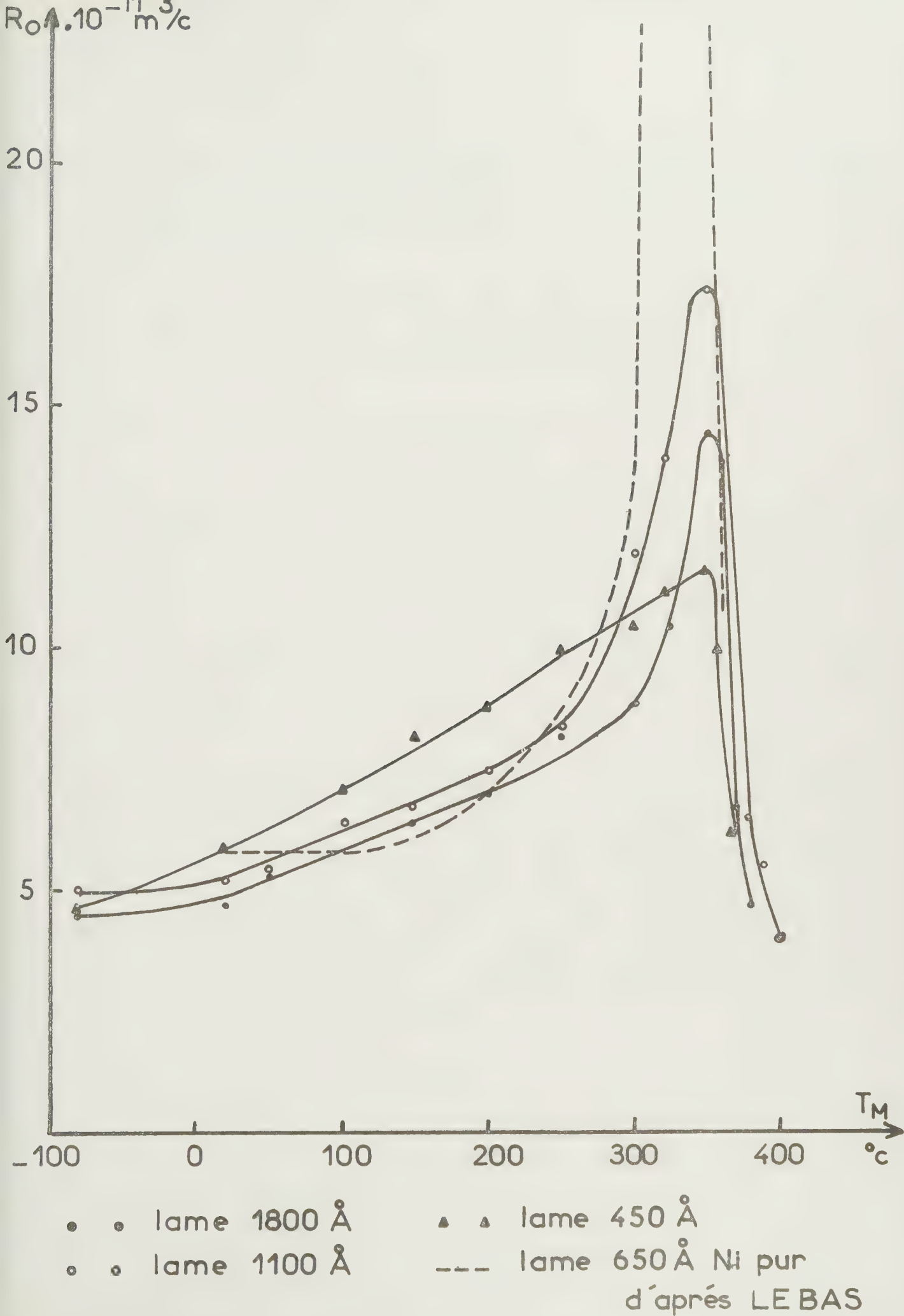


Fig. IV - 19



La conductivité des lames de nickel phosphore est inversement proportionnelle au taux de métalloïde. L'hypothèse précédente justifie ainsi l'ordonnée des différents pics ; le module de R_0 croît avec la teneur en phosphore.

Au delà du point de Curie, les deux bandes 4s et 3d devenant équivalentes ainsi que chacun des termes de (IV.19), l'expression entre crochets tend vers zéro ; R_0 décroît très rapidement.

b - Influence du phosphore.

Il paraît difficile de mettre en évidence l'influence de l'élément dissous, aux températures élevées. En général, cette dépendance est étudiée aux températures éloignées du point de Curie de l'alliage, entre 4,2°K et l'ambiante. Nous raisonnons entre -80 et 50°C dans le cas du nickel phosphore. Dans ce domaine, nous remarquons Fig (IV.19), que le module de R_0 augmente avec le pourcentage en métalloïde. Un comportement semblable a été observé sur des alliages nickel cuivre [45] [65] et nickel palladium [165] .

Il paraît cependant délicat de comparer les valeurs R_0 du nickel phosphore à celles du nickel pur. En effet, les nombreuses expériences réalisées sur ce métal révèlent des différences nettement supérieures aux incertitudes de mesure, comme le montre le tableau (IV.6). Il semble que les constantes de Hall, et R_0 en particulier, soient extrêmement sensibles à la nature et au nombre des imperfections du réseau métallique sur lesquelles diffusent les électrons de conduction. La diversité des valeurs de la résistivité électrique proposées pour le nickel, confirme ce point de vue.

AUTEURS	$ R_o (20^\circ\text{C})$ $\cdot 10^{-11} \frac{3}{\text{m} \cdot \text{c}}$	$\rho_e (20^\circ\text{C})$ $\cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$	AUTEURS	$ R_o (20^\circ\text{C})$ $\cdot 10^{-11} \frac{3}{\text{m} \cdot \text{c}}$	$\rho_e (20^\circ\text{C})$ $\cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$
[27] Pugh [160]	6,1 5,9	7,8 9,5	Jan [123] et Gysman	5,5	7,74
Coren [31]	6,1	7,8	Goureaux [71] Le Bas [114]	6,1 5,8	10 7,5 (massif) 9,07 (lames)
[166] Smit [167]	6 12	7,2 6,8	Jellinghaus [168] Volkenshtein [169]	6,2 6,4	7,4

Nous avons remarqué, chapitre III, que la résistivité électrique du nickel à différentes températures, déduite des mesures de ρ_e du nickel phosphore, correspond aux valeurs trouvées par Jan et Gysman. Il semble donc raisonnable de comparer également les autres paramètres à ceux trouvés par ces auteurs.

Compte tenu des erreurs expérimentales, évaluées à 5 % de part et d'autre, il existe un accord satisfaisant entre R_0 de l'alliage nickel phosphore déterminé pour les faibles concentrations en métalloïde (3,5 %), et la constante ordinaire du nickel pur. Nous trouvons en effet :

$$|R_0|(20^\circ\text{C}) \text{ Ni} = 5,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{c} ; |R_0|(20^\circ\text{C}) \text{ NiP (3,5\%)} = 5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{c}$$

$$|R_0|(-80^\circ\text{C}) \text{ Ni} = 4,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{c} ; |R_0|(-80^\circ\text{C}) \text{ NiP (3,5\%)} = 4,7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{c}$$

c - Nombre effectif d'électrons de conduction par atome n^* .

Les valeurs de ce paramètre, déduites de R_0 par l'intermédiaire de la relation (IV.6), sont portées dans le tableau (IV.7). La constante ordinaire est mesurée ici à -80°C et 20°C . n^* décroît avec la concentration en nickel, mais reste toujours très supérieur au nombre $n_s = 0,6$ d'électrons 4s de ce métal. D'après Pugh [162] (§ I.B), il convient de considérer la conductivité des trous de la bande 3d ; n^* doit alors satisfaire à une relation du type (IV.19). La sous couche 3d parallèle du nickel étant supposée remplie, sa conductivité est négligeable et cette équation peut se réduire, en première approximation à :

$$\frac{1}{n^*} = \frac{1}{n_s} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma} \right)^2 - \frac{1}{n_d} \left(\frac{\sigma_d}{\sigma} \right)^2 \quad (\text{IV.21})$$

L'effet Hall de l'alliage après saturation étant voisin de celui du nickel, nous pouvons supposer que seuls les atomes du métal non liés au phosphore contribuent au phénomène. Si cette hypothèse est exacte et les mesures cohérentes, nous devons retrouver un rapport $\frac{\sigma_d}{\sigma_s}$ peu différent de celui du nickel pur, c'est à dire 0,43.

Les calculs effectués à partir de (IV.21), en prenant $n_s = 0,6$, n_d le nombre de magnétons de Bohr déduit des mesures d'aimantation tableau (III.1) et les valeurs de la conductivité électrique σ du nickel données par Jan [23] [123], aboutissent, pour les alliages étudiés, à des rapports $\frac{\sigma_d}{\sigma_s}$ effectivement voisins de 0,43. Les résultats sont consignés dans le tableau (IV.7).

La conductivité de l'alliage nickel phosphore cristallisé, paraît donc assurée par les atomes du métal non liés au métalloïde. Le nombre effectif d'électrons de conduction de la phase phosphure de nickel Ni_3P étant négligeable. Samsonov [48] trouve en effet $R_H(Ni_3P; 20^\circ C) = 137.10^{-11} \frac{m^3}{c}$ ce qui correspond à $n^* = 0,06$ électron par atome.

- TABLEAU IV.7 -

% P masse	0	3,5	5	7	10
$ R_o (-80^\circ C)$ $\cdot 10^{-11} \frac{m^3}{c}$	4,5	4,7	5,75	6,2	6,6
$n (-80^\circ C)$ e/atome	1,50	1,50	1,24	1,17	1,13
$\sigma_d (-80^\circ C)$ $\cdot 10^{6-1} \frac{-1}{\Omega \cdot m}$	7,5	7,8	7,2	7,6	7,5
$\sigma_s (-80^\circ C)$ $\cdot 10^{6-1} \frac{-1}{\Omega \cdot m}$	17,5	17,2	17,8	17,4	17,5
$\frac{\sigma_d}{\sigma_s} (-80^\circ C)$	0,43	0,45	0,40	0,43	0,43
$ R_o (20^\circ C)$ $\cdot 10^{-11} \frac{m^3}{c}$	5,5	5	5,85	6,4	6,7
$n (20^\circ C)$ e/atome	1,25	1,41	1,22	1,13	1,11
$\sigma_d (20^\circ C)$ $\cdot 10^{6-1} \frac{-1}{\Omega \cdot m}$	3,8	3,8	3,7	3,9	3,8
$\sigma_s (20^\circ C)$ $\cdot 10^{6-1} \frac{-1}{\Omega \cdot m}$	9,5	9	9,1	8,9	9
$\frac{\sigma_d}{\sigma_s} (20^\circ C)$	0,40	0,42	0,40	0,43	0,42

CONSTANTE DE HALL EXTRAORDINAIRE R_1

I.- DETERMINATION DE R_1

La pente de la tangente à l'origine aux courbes $\rho_H = f(B)$ Fig. (I.2), est désignée par R_1^*

$$R_1^* \neq R_1 \cdot \frac{\chi_0}{1+\chi_0} \quad (I.44)$$

Cette relation montre que si χ_0 n'est pas grand, R_1 peut être très différent de R_1^* .

Aux températures inférieures au point de Curie, la phénoménologie de l'effet Hall (Chap. I), montre que la constante extraordinaire est parfaitement déterminée par l'une ou l'autre des relations.

$$R_1^* B_s = \mu_0 \cdot R_1 \cdot J_s \quad (I.49)$$

$$\rho_H(o) = \mu_0 \cdot (R_1 - R_0) J_s \quad (I.51)$$

Nous avons pu vérifier que les valeurs de R_1 ainsi calculées, sont les mêmes pour une lame de nickel phosphore donnée.

Au voisinage du point de Curie, la détermination de R_1 est plus délicate du fait que χ_0 tend rapidement vers zéro. En nous référant au nickel [96] :

$$\chi_0 = 4,3 \text{ à } 352^\circ\text{C}$$

$$\chi_0 = 0,2 \text{ à } 357^\circ\text{C}$$

$$\chi_0 = 10^{-2} \text{ à } 368^\circ\text{C}$$

En supposant voisine de l'unité, la composante N_3 du champ démagnétisant suivant $\vec{ox}_3$, nous trouvons en première approximation :

$$R_1 = 1,23 R_1^* \quad \text{à } 352^\circ\text{C}$$

$$R_1 = 6 R_1^* \quad \text{à } 357^\circ\text{C}$$

Dans le domaine de température considéré, seule l'équation (I.49 bis) est valable :

$$B_s = \frac{R_1 - R_o}{R_1^* - R_o^*} \cdot \frac{\mu_o J_s}{1 + \chi_s} \quad (\text{I.49 bis})$$

Les courbes $\rho_H = f(B)$ des lames de nickel phosphore cristallisées, montrent que B_s décroît comme J_s entre -80°C et 300°C , puis augmente rapidement au delà, Fig. (IV.21). Cette croissance est fonction de la valeur du rapport $\frac{R_1 - R_o}{R_1^* - R_o^*}$. En effet, le terme $\mu_o J_s$ diminue constamment et si χ_s croît, $(1 + \chi_s)$ tend à réduire B_s .

Comme R_o^* et R_o sont identiques, il s'en suit, qu'au delà de 300°C , R_1 est supérieur à R_1^* . En remarquant que $R_1 \gg R_o$, la constante extraordinaire R_1 est encore donnée par une relation du type (I.49).

L'aimantation à saturation $J_s(T_M)$ a été mesurée par ailleurs Fig. (III.10b), sur des échantillons massifs. Nous considérons que cette grandeur est peu différente dans les films de 2000 Å cristallisés pour lesquels nous avons calculé R_1 . Les travaux de Drigo [97] et Crittenden [107] [108] sur les lames de nickel, montrent que cette hypothèse est justifiée.

II.- RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - Influence du recuit et de l'épaisseur.

Pour tous les films, la transition du domaine I (recuit 200°C) au domaine II (recuit 400°C), s'accompagne d'une diminution de la valeur absolue de R_1^* et R_1 .

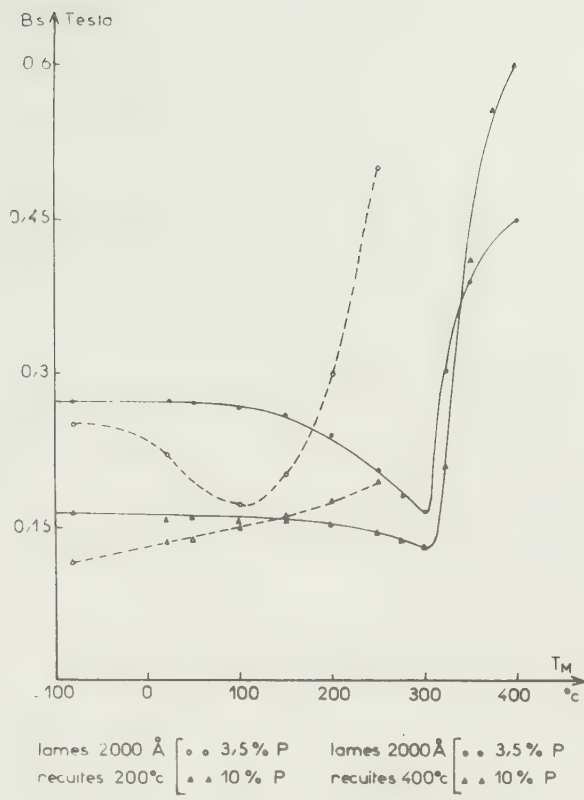


Fig- IV - 21

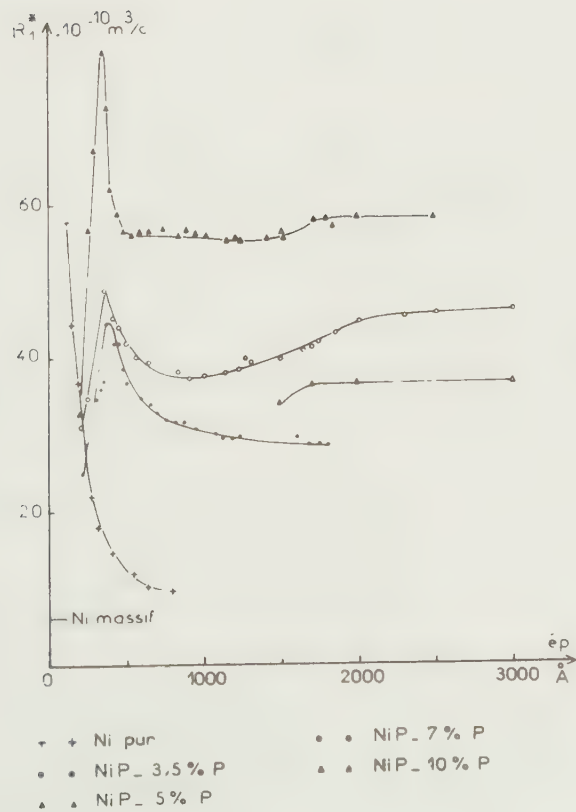


Fig- IV - 22

R_1^* et R_1 des lames cristallisées sont de trois à sept fois plus petites que celles des mêmes échantillons traités thermiquement à 200°C.

Ces quantités étant proportionnelles à l'aimantation, le phénomène traduit qualitativement l'accentuation du caractère ferromagnétique. Il peut être observé dans le tableau (IV.8) où nous avons porté R_1^* et R_1 mesurés à différentes températures sur des lames de 2000 Å, recuites successivement à $T_R = 100; 200; 300; 400^\circ\text{C}$.

Les courbes de la Fig. (IV.22) représentent la variation de R_1^* ($T_M = 20^\circ\text{C}$), en fonction de l'épaisseur des échantillons cristallisés, dont la richesse en métalloïde est comprise entre 0 et 10 % en masse. Comme la constante ordinaire, R_1^* est maximale pour $a \approx 350 \text{ Å}$.

Lorsque l'on envisage une structure granulaire des films, les deux coefficients de Hall se trouvent liés aux mêmes fonctions f_1 et $f_2(\alpha, \beta)$ (IV.4). La pente de la tangente à l'origine aux courbes $\rho_H = f(B)$ est alors notée :

$$R_1 = R_{11} \cdot f_1(\alpha, \beta) + R_{H2} \cdot f_2(\alpha, \beta) \quad (\text{IV.22})$$

R_{11} étant la constante extraordinaire des îlots de nickel phosphore. Un raisonnement analogue à celui de paragraphe II.A, permet d'expliquer à la fois la position du pic de R_1 et son ampleur. La décroissance observée à partir de 1500 Å, est liée à la résistivité qui suit une variation analogue (chap. III). La théorie prévoit en effet une proportionnalité entre R_1 et ρ_e (I.52) et nous verrons que la constante extraordinaire des alliages nickel phosphore obéit à cette loi.

B - Influence de la température

1 - Domaine I.

L'examen du tableau (IV.8) montre que, dans ce domaine, R_1^* décroît lorsque T_M augmente. La décroissance est brutale dès que T_M approche de T_R .

T _R \ T _M		-80°C	20°C	50°C	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C
100°C	R [*] ₁ 3.5%P	285.10 ⁻¹⁰	231	229	80	30	5		
	R [*] ₁ 7%P	300.10 ⁻¹⁰	232	205	87	16	10		
	R [*] ₁ 10%P	57.10 ⁻¹⁰	52	42	9				
200°C	R [*] ₁ 3.5%P	240.10 ⁻¹⁰	235	225	202	95	20	5	
	R ₁ 3.5%P	160.10 ⁻¹⁰	144	124	102				
	R [*] ₁ 7%P	248.10 ⁻¹⁰	234	230	168	113	70	28	
	R ₁ 7%P	157.10 ⁻¹⁰	168	158	129				
	R [*] ₁ 10%P	194.10 ⁻¹⁰	150	146	100	85	23		
	R ₁ 10%P	155.10 ⁻¹⁰	148	154	124	124	43		
300°C	R [*] ₁ 3.5%P	140.10 ⁻¹⁰	150	150	150	145	98	13	6,5
	R [*] ₁ 7%P	125.10 ⁻¹⁰	173	187	195	175	105	74	9
	R [*] ₁ 10%P	110.10 ⁻¹⁰	118	130	147	168	152	97	32
400°C	R [*] ₁ 3.5%P	17.10 ⁻¹⁰	27	31	39	46	57,5	70	80
	R ₁ 3.5%P	10.10 ⁻¹⁰	19,5	21	27	33	40	52	73
	R [*] ₁ 7%P	30.10 ⁻¹⁰	45	49,5	56,5	63,5	75,5	90,5	82,5
	R ₁ 7%P	23.10 ⁻¹⁰	36	41	45	54	67	105	195
	R [*] ₁ 10%P	375.10 ⁻¹⁰	58	62,5	72,5	82	91	108	97,5
	R ₁ 10%P	33.10 ⁻¹⁰	54	60	72	89	113	173	357

Tab _ IV _ 8

Le coefficient extraordinaire des dépôts riches en phosphore (10 % P) est pratiquement constant, entre -80 et 50°C. Il présente le même caractère que R_1 des dépôts de FePC amorphes [163].

2 - Domaine II

L'évolution de R_1^* et R_1 en fonction de la température de mesure, est représenté sur les Fig. (IV.23) et (IV.24). Les lames étudiées ont une épaisseur de 2000Å et contiennent entre 3,5 et 10 % P. R_1 est déduit de R_1^* par l'intermédiaire de l'équation (I.49).

Les courbes restent toujours qualitativement semblables à celles obtenues à partir des lames de nickel pur [71], [114], [155] et du nickel massif [23], [27], [159], [170].

Les travaux de Smith [147], Pugh [27] et Novogrudski [171] montrent que la constante extraordinaire du nickel est maximale lorsque la température de mesure T_M est égale à T_C (point de Curie).

En tenant compte de cette remarque, nous observons Fig. (IV.24), que l'abscisse du pic se déplace vers les températures plus faibles, au fur et à mesure que l'alliage s'enrichit en phosphore. Albert [99] et ses collaborateurs ont constaté que la présence de cet élément dans le nickel, contribue à abaisser son point de Curie.

Nous repérons la position des maxima, correspondant à T_C de chacun des alliages :

$$T_{C_A}(3,5\%P) = 350^\circ\text{C} ; T_{C_B}(7\%P) = 343^\circ\text{C} ; T_{C_C}(10\%) = 337^\circ\text{C}.$$

Ces températures s'accordent à 2 % près avec celles déterminées à partir des mesures de résistivité électrique, (Chap. III).

La très forte dépendance du coefficient extraordinaire et ses valeurs élevées sont restées longtemps inexplicées. Les plus récentes

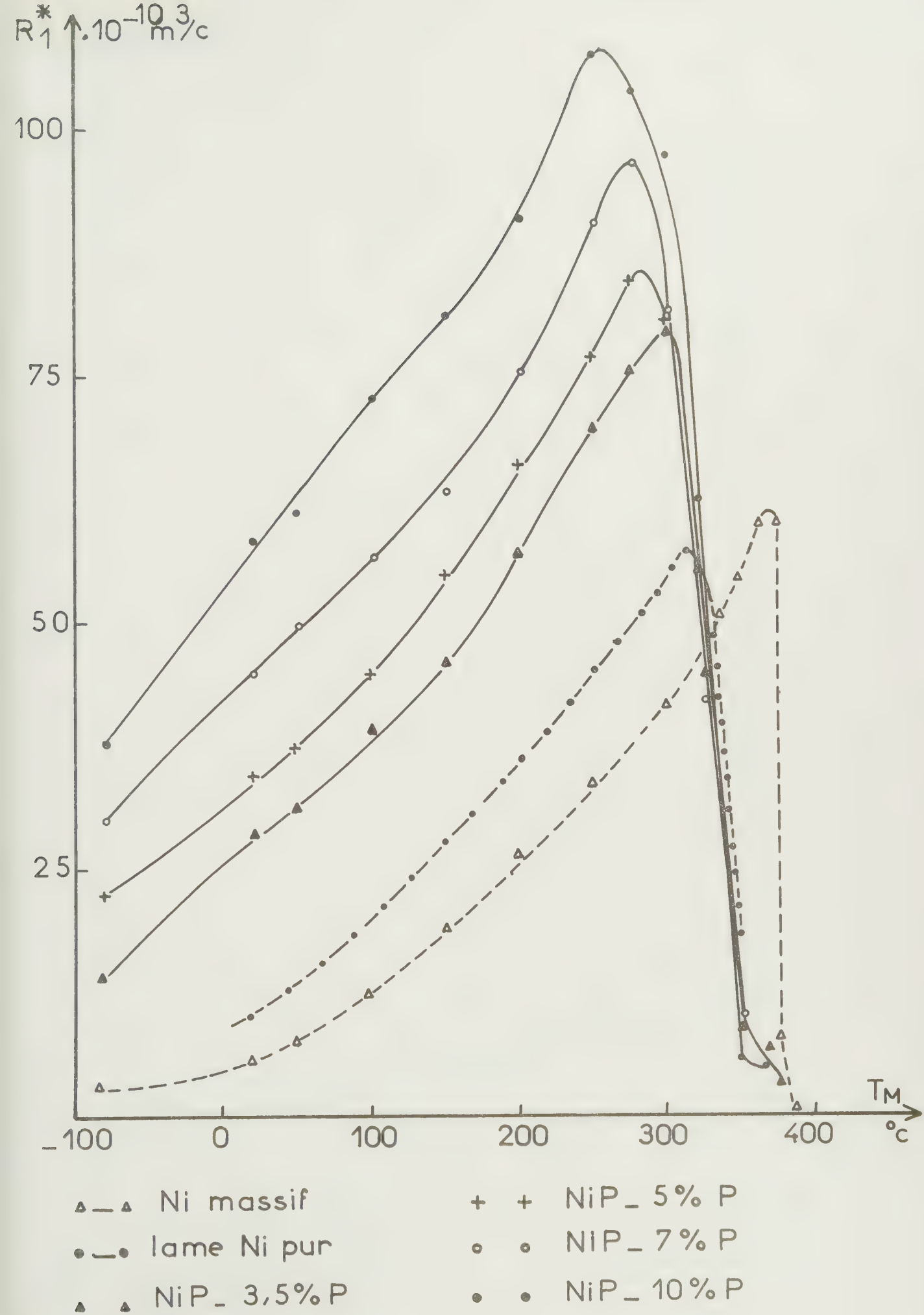
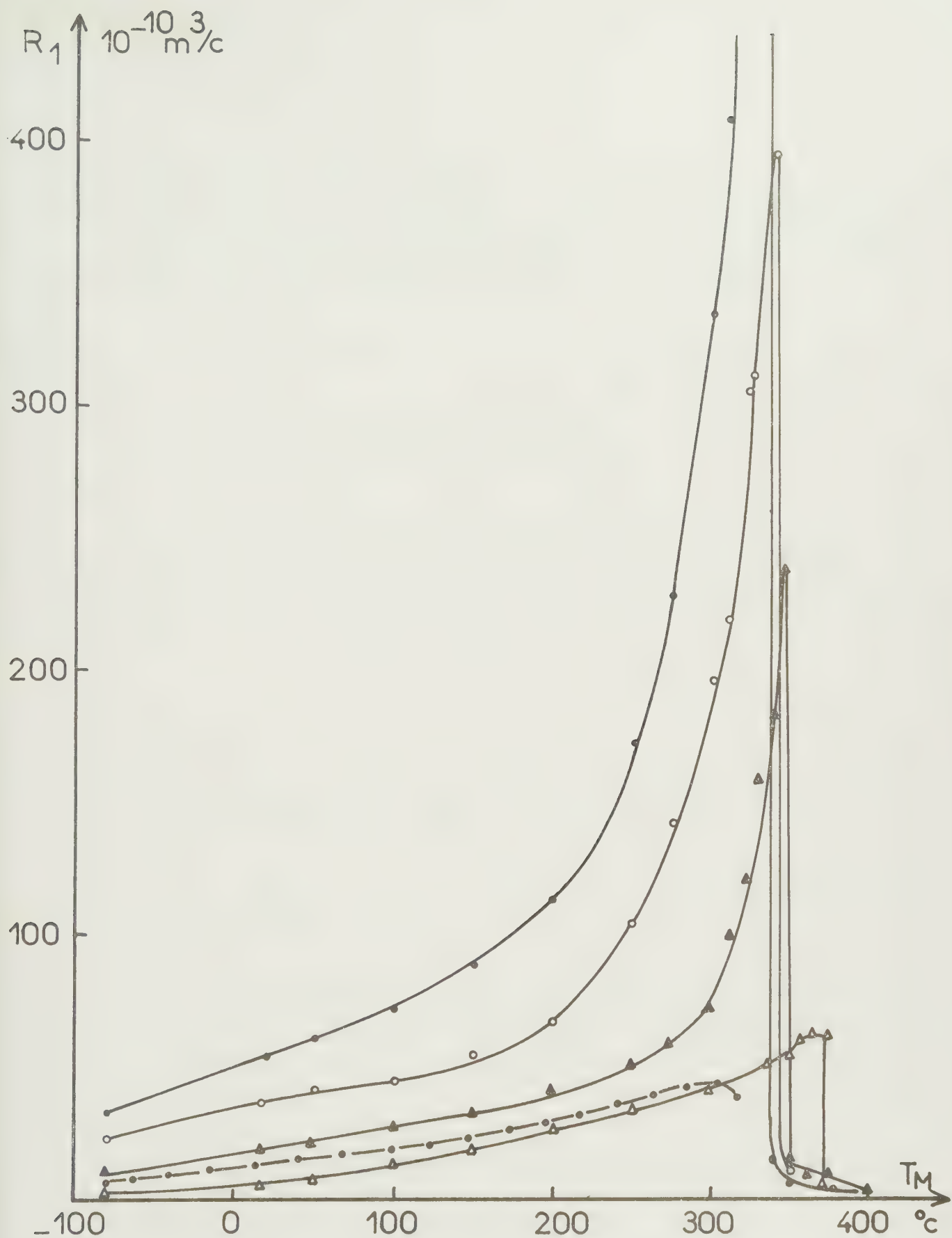


Fig_ IV _ 23



▲ ▲ Ni massif SMITH

● —● Ni massif JAN

▲ ▲ NiP_ 3,5 % P

○ ○ NiP_ 7 % P

● ● NiP_ 10 % P

Fig_ IV_ 24

théories de l'effet Hall aimantation en considèrent l'origine dans l'interaction spin orbite des électrons magnétiques. Sur cette base, Karpluss et Luttinger [40] ont montré que la constante de Hall spontanée $R_s = R_1 - R_0$ devait être proportionnelle au carré de la résistivité :

$$R_s = A \cdot \rho_e^2 \quad (\text{IV.23})$$

A est une constante pour un métal donné

ρ_e est la résistivité totale du matériau

Si cette loi est bien vérifiée dans le cas du fer [150] , [172] , elle n'est qu'approximativement valable pour le nickel et ses alliages. Les travaux de Smit [173] sur ce métal, ont conduit Luttinger [39] à proposer une relation plus générale [174] :

$$R_s = A \rho_e^m \quad (\text{IV.24})$$

avec $1,2 \leq m \leq 2$

qui semble mieux adaptée aux résultats expérimentaux dans un large intervalle de température [175] .

Lorsque R_0 est très petit devant R_1 , la constante de Hall R_s peut être confondue avec R_1 .

Sur la Fig.(IV.25), nous avons porté $\text{Log } |R_1|$ en fonction de $\text{Log } \rho_e$, pour des échantillons cristallisés de composition et d'épaisseur différentes. Nous obtenons des droites dont la pente est égale à m, d'après (IV.24).

Pour une épaisseur (2000Å) donnée, m varie en fonction de la quantité de phosphore présente. Nous déterminons ; $m_1(3,5\%P) = 1,6$; $m_2(7\%P) = 1,4$; $m_3(10\%P) = 1,7$.

Pour une composition définie, m est constant quelle que soit l'épaisseur [176] .

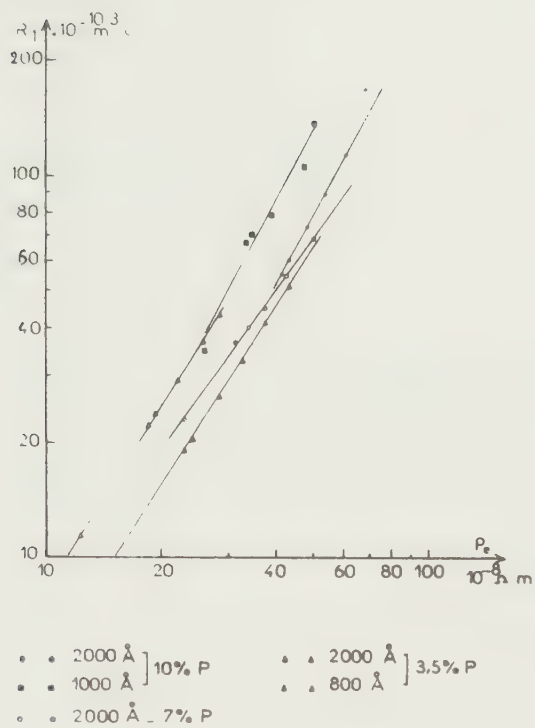


Fig. IV. 25

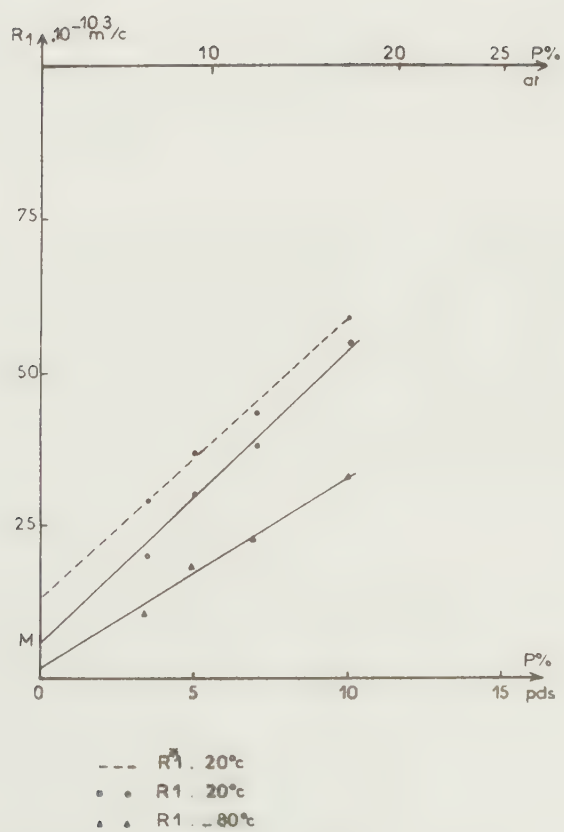


Fig. IV. 26

Pour les films épais, A (MKSA) est de l'ordre de :

$$A_1 (3,5\%P) = 5,4 ; A_2 (7\%P) = 7,2 ; A_3 (10 \%P) = 4,7$$

Ces résultats montrent que, conformément aux prévisions de Karpluss et Luttinger, la constante extraordinaire de Hall des alliages NiP, ne dépend de la température que par l'intermédiaire de la résistivité électrique. Les valeurs de l'exposant m permettent de conclure à la validité de la loi (IV.24) dans l'intervalle -80, 250°C.

C - Influence du phosphore.

Les travaux de Jan [23] sur l'effet Hall du nickel et du fer, prouvent que le coefficient aimantation est très sensible aux impuretés. L'auteur conclut que ces dernières accroissent la résistivité comme la constante R_1 .

L'étude électrique des dépôts de nickel phosphore, ayant mis en évidence, (Chapitre III), pour une température donnée, la proportionnalité entre ρ_e et la concentration atomique x en métalloïde, si l'hypothèse de Jan est justifiée, la valeur absolue de R_1 doit être une fonction linéaire croissante de x.

Sur la Fig.(IV.26), nous avons porté R_1 ($T_M = 20^\circ\text{C}$) pour différentes compositions. Ces points sont alignés, et la droite extrapolée, coupe l'axe des ordonnées en M ($x=0$; $R_{10} = 6.10^{-10} \text{ m}^3/\text{c}$). En nous référant au tableau (IV.9) où sont consignées les valeurs de R_1 ($T_M = 20^\circ\text{C}$), déterminées directement sur le nickel pur, nous constatons que l'ordonnée R_{10} est le module de la constante aimantation de ce métal à la température considérée.

AUTEURS	$ R_1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{c}$ $T_M = 20^\circ\text{C}$	AUTEURS	$ R_1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{c}$ $T_M = 20^\circ\text{C}$
Pugh [27]	6	Goureaux [71]	6
Coren [31]	6	Le Bas [114]	6,8
Smit [166]	6,4	Jellinghaus [168]	4,96
[167]	2,4		
Jan [123]	7,33	Volkenshtein [169]	6,92

- TABLEAU IV.9 -

En désignant par $C(T_M)$ une constante pour une température donnée, le coefficient extraordinaire de Hall des alliages nickel phosphore, satisfait à une relation du type :

$$R_{\text{Hall}} = R_{\text{Ni}} + C(T_M) \cdot x \quad (\text{IV.25})$$

Ainsi, à $T_M = 20^\circ\text{C}$, nous pouvons écrire

$$R_{\text{Hall}} = (6 + 260 \cdot x) \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{c} \quad (\text{IV.26})$$

La proportionnalité se conserve également au delà de l'ambiante, tout au moins pour les concentrations inférieures à 8 % P. C'est en effet le coefficient R_1 des dépôts riches en phosphore qui croît le plus rapidement, lorsque la température s'élève. Par suite, les points correspondants s'écartent de la droite $R_1 = f(x)$.

Cela semble dû au fait que l'aimantation à saturation de ce type d'alliage, prend rapidement des valeurs faibles, les deux grandeurs étant liées par l'équation (I.49 bis).

III.- PARAMETRE DE HALL α

La relation (I.27) proposée par Pugh pour décrire l'effet Hall des matériaux ferromagnétiques, peut prendre la forme (IV.27) :

$$\rho_H = \mu_0 (R_0 H_i + R_1 J) \quad (I.27)$$

$$\rho_H = \mu_0 \cdot R_0 (H_i + \alpha J) \quad (IV.27)$$

H_i champ magnétique à l'intérieur de l'échantillon, J son aimantation.
 $\alpha = \frac{R_1}{R_0}$ est appelé paramètre champ.

Dans le cas des matériaux de transition, α est très grand et croît très rapidement avec la température.

Sur la Fig. (IV.27), nous avons porté les valeurs du paramètre champ à différentes températures, pour des échantillons épais (2000 Å) de nickel pur [27] , [159] , et de nickel phosphore.

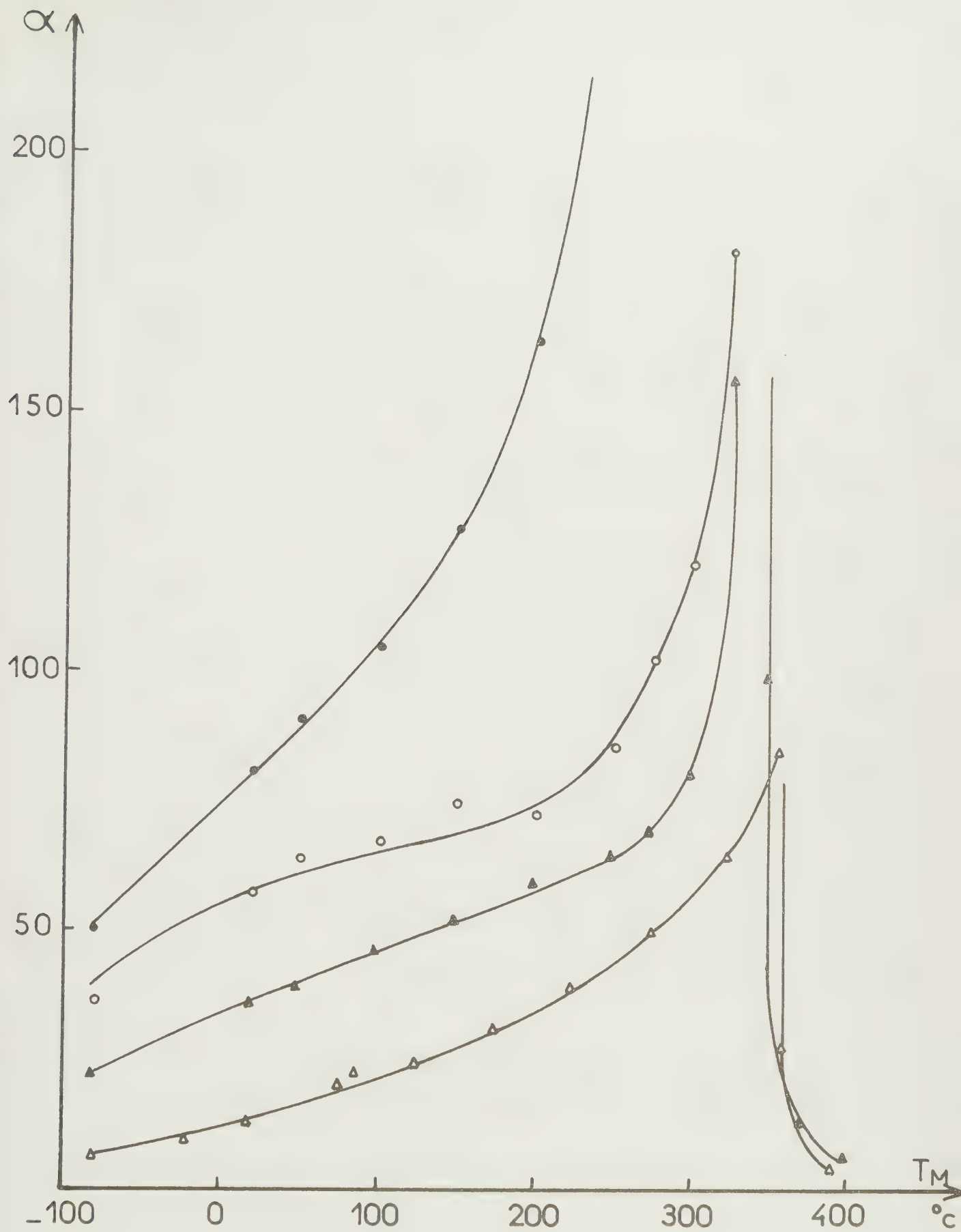
Compte tenu des variations respectives de R_1 Fig. (IV.24) et R_0 Fig. (IV.19), il est normal de constater une croissance de α avec la teneur en métalloïde, pour une épaisseur et une température données. Par ailleurs, pour T_M fixée, R_1 augmentant plus vite que R_0 lorsque a diminue, Fig.(IV.22) et (IV.18), α est une fonction décroissante de l'épaisseur dans le domaine considéré [177].

Pour expliquer les valeurs de α , Pugh [27] suppose que les électrons de conduction sont soumis à une force magnétique, due au champ effectif h ,

$$h = H_i + \alpha J \quad (IV.28)$$

comparable à celle produite par le champ effectif h_{eff} , qui, d'après Wannier [178] , agit sur les particules chargées, animées d'une grande vitesse, dans un milieu ferromagnétique.

$$h_{eff} = H_i + \frac{p+1}{2} J \quad (IV.29)$$



▲ ▲ Ni pur

○ ○ NiP_7% P

▲ ▲ NiP_3,5% P

● ● NiP_10% P

Fig- IV_ 27

p représente la probabilité de coïncidence des particules du faisceau, avec les électrons magnétiques. Wannier trouve $p > 1$ dans le cas d'une attraction.

Les considérations théoriques et expérimentales, impliquent donc $p = 2\alpha - 1$ supérieure à l'unité. Il est cependant difficile de comprendre comment α peut atteindre de fortes valeurs sur la base de cette analyse.

D'après Pugh [27] , [159] , ce processus fournit la seule explication qualitative valable.

A l'heure actuelle, il apparaît qu'aucun concept quantitatif n'ait encore été donné de ce phénomène.

IV.- CONCLUSION

L'étude de l'évolution des constantes de Hall des alliages nickel phosphore en fonction de la température, révèle une discontinuité dans les propriétés, des films recuits à 200°C et celles de couches stabilisées thermiquement à 400°C.

Dans le domaine I, $|R_o|$ et $|R_1|$ des dépôts contenant moins de 10 % de métalloïde, décroissent lorsque T_M augmente. Pour une température donnée, leur valeur est nettement supérieure à celle des mêmes échantillons cristallisés.

Les films minces ($a < 110 \text{ \AA}$) de nickel pur évaporé, présentent les mêmes caractères. Le Bas [114] considère qu'ils sont superparamagnétiques.

Nous avons également observé que $|R_o|$ et $|R_1|$ des dépôts possédant une concentration élevée en impureté, varient comme les coefficients des alliages amorphes préparés par trempe ultra rapide à partir de l'état liquide.

Lorsque les films sont cristallisés, après traitement thermique à 400°C, l'évolution des constantes en fonction de T_M , est comparable à celle du nickel pur et conforme aux prévisions théoriques.

CONCLUSION GENERALE

Les propriétés des alliages nickel phosphore ont fait l'objet de nombreux travaux. Dans le cadre de ces investigations, nous avons envisagé une étude cristallographique, des mesures d'aimantation, de résistivité et d'effet Hall, afin d'apporter des éléments nouveaux dans la connaissance structurale et électronique de ces composés.

Ces couches réalisées sur des lames de verre plan, présentent un aspect métallique et ont une conductivité électronique. Les phénomènes étudiés révèlent leur caractère ferromagnétique. Nous pouvons les considérer comme des composés semi-métalliques [92] .

Leur structure évolue au cours de traitements thermiques convenables. Nous avons mis en évidence dans leur évolution deux domaines caractérisés chacun par un comportement particulier du matériau.

- . Si la température de recuit n'excède pas 200°C, le coefficient de température des alliages riches en métalloïde, (10 % en masse), demeure faible (de l'ordre de quelques $10^{-4}/^{\circ}\text{C}$). Les coefficients de Hall R_0 et R_1 demeurent constants dans un large intervalle de température et prennent des valeurs très supérieures à celles des mêmes échantillons cristallisés.

Les propriétés de ces lames sont comparables à celles des alliages amorphes. Nous pouvons donc conclure avec Goldenstein [53] , Graham [78] , [79] et Machizaud [82] , que le nickel phosphore recuit à 200°C, se présente :

- a - sous forme d'une solution solide sursaturée de phosphore dans le nickel microcristallisé, pour une teneur en métalloïde inférieure à 10 % en masse.
- b - Comme une substance solide amorphe au-delà de cette concentration.

Dans ce dernier cas, la faible valeur de J , en particulier avant traitement thermique, la dimension des grains (50 Å), la décroissance de l'effet Hall en fonction de la température, inclinent à penser que le matériau possède un caractère superparamagnétique.

- . Après recuit à 400°C, le dépôt est stable. L'évolution de la résistivité et celle de la tension de Hall, en fonction de la température sont qualitativement semblables à celle du nickel pur.

Nous avons pu observer sur la matrice cristallisée que l'effet Hall est provoqué par les atomes de nickel non liés au phosphore. De ce point de vue, les résultats vérifient convenablement les théories actuelles du phénomène dans le cas des corps ferromagnétiques.

- . Dans l'un et l'autre domaine, les propriétés des films de nickel phosphore sont fortement influencées par la présence du métalloïde. Ainsi, à concentration d'impureté croissante, pour une température T_M fixée,

- l'aimantation diminue
- la résistivité augmente alors que le coefficient de température décroît.

Ces grandeurs sont des fonctions linéaires de la teneur en métalloïde.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	
CHAPITRE I - PHENOMENOLOGIE DE L'EFFET HALL.	1
I.- EFFET HALL DANS LES METAUX NON FERROMAGNETIQUES.	3
A - Aspect théorique	
B - Coefficient de Hall isotherme	
II.- EFFET HALL DES FERROMAGNETIQUES.	10
A - Champ électrique et tension de Hall spontanés.	
B - Effet aimantation - Effet champ.	
C - Résistivité de Hall d'un échantillon monodomaine	
D - Résistivité de Hall d'un échantillon multidomaines	
E - Conclusion	
III.- EFFETS THERMOMAGNETIQUES ASSOCIES A L'EFFET HALL.	20
A - Cas des métaux non ferromagnétiques.	
B - Cas des matériaux ferromagnétiques.	
CHAPITRE II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	25
I.- PREPARATION DES LAMES.	
A - Mécanisme réactionnel.	
B - Obtention des dépôts.	
C - Dosage des éléments.	
D - Détermination de l'épaisseur.	
E - Choix des dimensions du film.	

II.- APPAREILLAGE DE MESURE DE L'EFFET HALL.	30
A - Champ magnétique.	
B - Alimentation stabilisée de l'électro-aimant.	
C - Dispositif de mesure en courant continu.	
D - Montage en courant alternatif.	
E - Porte échantillon et enceinte de mesure.	
CHAPITRE III - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE	38
I.- RESULTATS EXPERIMENTAUX	
II.- INTERPRETATION.	
ETUDE MAGNETIQUE	41
I.- VARIATION DE L'AIMANTATION AVEC LE RECUIT.	
II.- VARIATION DE L'AIMANTATION AVEC LE POURCENTAGE EN PHOSPHORE	43
A - Résultats expérimentaux	
B - Interprétation des résultats obtenus à 4,2°K sur les dépôts cristallisés.	
C - Mesures d'aimantation sur les dépôts recuits à 200°C.	47
III.- VARIATION DE L'AIMANTATION AVEC LA TEMPERATURE	49
IV.- CONCLUSION	
ETUDE ELECTRIQUE	
I.- RESISTIVITE DES DEPOTS DE NICKEL PHOSPHORE	52
1 - Effet du recuit.	
2 - Effet de l'épaisseur	
3 - Influence du phosphore	56

II.- COEFFICIENT DE TEMPERATURE.	58
III.- RESISTIVITE ET AIMANTATION SPONTANEE DES ALLIAGES NICKEL PHOSPHORE.	60
IV.- LIBRE PARCOURS MOYEN.	65
V.- CONCLUSION	66
CHAPITRE IV - EFFET HALL	
RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION	68
I.- ASPECTS GENERAUX DU PHENOMENE	
II.- EFFET HALL EN FONCTION DU CHAMP A LA TEMPERATURE AMBIANTE	70
A - <i>Influence du recuit.</i>	
B - <i>Influence de l'épaisseur.</i>	
C - <i>Influence du phosphore.</i>	
III.- EFFET HALL EN FONCTION DU CHAMP A DIFFERENTES TEMPERATURES	80
A - <i>Domaine I</i>	
B - <i>Domaine II.</i>	
IV.- ANGLE D'ANISOTROPIE MAGNETOGALVANIQUE.	82
V.- CONDUCTIVITE MAGNETOGALVANIQUE.	84
VI.- CONCLUSION.	
CONSTANTE DE HALL ORDINAIRE	87
I.- ASPECT THEORIQUE	
II.- RESULTATS EXPERIMENTAUX.	92

A - Influence du recuit et de l'épaisseur.	
B - Influence de la température.	94
1 - Domaine I	
2 - Domaine II	
CONSTANTE DE HALL EXTRAORDINAIRE	102
I.- DETERMINATION DE R_1	
II.- RESULTATS EXPERIMENTAUX	
A - Influence du recuit et de l'épaisseur.	103
B - Influence de la température.	104
1 - Domaine I	
2 - Domaine II	
C - Influence du phosphore.	107
III.- PARAMETRE CHAMP.	109
IV.- CONCLUSION	
CONCLUSION GENERALE.	111

TABLEAU DES NOTATIONS UTILISEES ET UNITES

Toutes les grandeurs considérées dans ce travail, sont exprimées dans le système MKSA rationalisé. Les symboles utilisés correspondent à :

- a : épaisseur de l'échantillon (m) ou plus généralement en angström ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$).
- b : largeur de la lame (m)
- B : vecteur induction magnétique ($\frac{wb}{m}$ ou Tesla)
- C : longueur de la lame (m)
- e : charge de l'électron $1,6 \cdot 10^{-19}$ coulomb.
- $\vec{E}$: champ électrique total dans le film (V/m)
- $\vec{E}_2 = \vec{E}_H$: champ électrique de Hall (V/m)
- $\vec{h}_d$: champ démagnétisant (A/m)
- $\vec{H}_1$: champ magnétique à l'intérieur de la lame (A/m)
- $\vec{H}_0$: champ magnétique appliqué (A/m)
- I : intensité du courant parcourant l'échantillon (A)
- $\vec{j}$: vecteur densité de courant (A/m^2)
- J : aimantation du matériau (A/m)
- N : nombre d'atomes par unité de volume
- n^* : nombre effectif d'électrons de conduction par atome
- n_s : nombre d'électrons de la bande 4s du nickel
- n_d : nombre de trous de la bande 3d du nickel
- R_H : coefficient de Hall des matériaux non ferromagnétiques (m^3/C)
- R_O : constante de Hall ordinaire (m^3/C)
- R_I : constante de Hall extraordinaire (m^3/C)
- R : résistance de l'échantillon (Ω)

- T_M : température de mesure d'un phénomène ($^{\circ}\text{C}$)
 T_R : température de recuit de la lame ($^{\circ}\text{C}$)
 $\vec{u}$: vecteur unitaire sur un axe du système orthonormé considéré.
 U : différence de potentiel appliquée aux extrémités de la lame (V)
 V_H : différence de potentiel de Hall mesurée entre les faces latérales (V)

SYMBOLES GRECS

- ρ_e : résistivité totale de l'échantillon ($\Omega.\text{m}$)
 ρ_H : résistivité de Hall ($\Omega.\text{m}$)
 σ : conductivité totale ($\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$)
 μ : mobilité totale des porteurs ($\text{m}^2/\text{V.s}$)
 ϕ : angle d'anisotropie de Hall (rd)
 μ_0 : perméabilité du vide ($4\pi.10^{-7} \text{ H/m}$)
 α_0 : coefficient de température du matériau ($/^{\circ}\text{C}$)
 λ_0 : libre parcours moyen des porteurs (m ou $\text{\AA}$)

REMARQUE : Les constantes de Hall sont parfois rapportées, soit à l'unité d'induction magnétique (en CGS), nous avons alors la relation :

$$1\text{m}^3/\text{c} = 10^7 \text{ uem CGS} = 10^{-2} \frac{\text{V.cm}}{\text{A.gauss}}$$

Soit à l'unité d'intensité d'aimantation

$$1\text{m}^3/\text{c} = 4\pi.10^7 \text{ uem CGS} = 4\pi.10^{-2} \frac{\text{V.cm}}{\text{A.gauss}}$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - BAGLEY, B.G., TURNBULL, D., Bull. Am. Phys. Soc. 11, (1965), 1101.
- [2] - BAGLEY, B.G., Thèse, Division of Engineering and Applied Phys.
Haward University, Cambridge Massachusetts, (1967).
- [3] - BAGLEY, B.G., TURNBULL, D., Acta Metallurg. E.U., 18,8, (1970), 857.
- [4] - DUWEZ, P., LIN, S.C.H., J. Appl. Phys., 38, (1967), 4096.
- [5] - BAGLEY, B.G., TURNBULL, D., J. Appl. Phys., 39, 12, (1968), 5681.
- [6] - BURSUC, I.D., DIACONU, I., Thin Solid Films Netherl., 5, (1970), 297.
- [7] - RICHARDS, H.D., Brit. J. Appl. Phys., 17, (1966), 879.
- [8] - HENDY, J.C., RICHARDS, H.D., J. Mater. Sci. 1, (1966), 127.
- [9] - JUDGE, J.S., MORISSON, J.R., J. Appl. Phys., 36, 3, (1965), 948.
- [10] - WIEGAND, H., HEINKE, G., Metalloberfläche Dtsch., 22, 10, (1968),
304.
- [11] - HURRLE, R., Z. Writsch. Fertig Dtsch., 66, 4, (1971), 172.
- [12] - Van ROYEN, Electroplating Metal Finishing, 4, (1957), 114.
- [13] - CHAN, F.C., J. Phys. Can., 27, 4, (1971), 41.
- [14] - HERITAGE, R.J., WALKER, M.T., J. Electron. Control., 7, (1959), 542.
- [15] - SEHMECKENBECHER, A.S., J. Electrochem. Soc., 113, (1966), 778.
- [16] - MORADZADEH, Y., J. Electrochem. Soc., 112, 9, (1965), 891.
- [17] - RUSCIOR, C., SUCIU, M., Bull. Inst. Polytech. Jasi, 3,4, (1968), 169.
- [18] - ZENTNER, V., Proceedings, 9, (1965), 868.
- [19] - MEIXNER, J. Ann. Physik, 35, (1939), 701.
- [20] - MEIXNER, J., Ann. Physik, 5, 40, (1941), 165.
- [21] - KOHLER, Ann. Physik, 40, 5, (1941), 601.
- [22] - HALL, E.H., Phys. Rev., 26, (1925), 820.
- [23] - JAN, J.P., Phys. Acta, 25, (1952), 677.
- [24] - SONDHEIMER, E.H., Proc. Roy. Soc. London, 193, (1948), 484.
- [25] - ASCHER, E.A., Helv. Phys. Acta., 28, (1955), 667.

- [26] - PERRIER, A., *Helv. Phys. Acta.*, 3, (1930), 400.
- [27] - PUGH, E.M., ROSTOKER, N., 80, 4, (1950), 688.
- [28] - PUGH, E.M., *Phys. Rev.*, 36, (1930), 1503.
- [29] - THEODOSSIOU, A., *Phys. Rev.*, 137, 4A, (1965), 1321.
- [30] - HERPIN, A., *Théorie du magnétisme*, Presses Universitaires de France, (1968), 803.
- [31] - COREN, R., JURETSCHKE, H.J., *J. Appl. Phys.*, 28, 7, (1957), 806.
- [32] - FONER, S., *Phys. Rev.* 101, 6, (1955), 1648.
- [33] - NEEL, L., *J. Phys. Rad.*, 8,9, (1948), 184.
- [34] - ROSTOKER, N., PUGH, E.M., *Phys. Rev.*, 82, (1951), 125.
- [35] - KONDO, J., *Prog. Theor. Phys.*, 27, 4, (1962), 772.
- [36] - MARANZANA, F.E., *Phys. Rev.*, 160, 2, (1967), 421.
- [37] - BEAL-MONOD, M.T., WERNIER, R.A., *Phys. Rev.*, 3, 9, (1971), 3056.
- [38] - THOMAS, G., MARSOCCI, V.A., *J. Appl. Phys.*, 40, 6, (1969), 2462.
- [39] - LUTTINGER, J.M., *Phys. Rev.*, 112, 3, (1958), 739.
- [40] - KARPLUSS, R., LUTTINGER, J.M., *Phys. Rev.*, 95, 5, (1954), 1154.
- [41] - STRACHAN, C., MURRAY, A.M., *Proc. Phys. Soc.*, 73, (1959), 433.
- [42] - NIELDEN, G.S., *Phil. Mag.*, 18, (1934), 575.
- [43] - MEYER, K., *Z. Naturforsch.*, 10a, (1955), 166.
- [44] - ALLISON, F.E., PUGH, E.M., *Phys. Rev.*, 99, (1955), 1642.
- [45] - ALLISON, F.E., PUGH, E.M., *Phys. Rev.*, 102, 5, (1956), 1281.
- [46] - HALL, E., *Phys. Rev.*, 26, (1925), 820.
- [47] - BUTLER, E.H., PUGH, E.M., *Phys. Rev.* 57, (1940), 916.
- [48] - SAMSONOV, PADERNO, *Porshkov Metallurg. U.S.S.R.*, 7, (1971), 68.
- [49] - FONER, S., PUGH, E.M., *Phys. Rev.*, 91, 1, (1953), 20.
- [50] - BRENNER, A., RIDDEL, G.E., *J. Res. N.B.S.*, 37, (1946), 1.
- [51] - BRENNER, A., RIDDEL, G.E., *Proc. Am. Electroplat.*, 34, (1947), 156.
- [52] - FLECHON, J., *Thèse*, Nancy, (1960), 4.

- [53] - GOLDENSTEIN, A.W., ROSTOKER, W., J. Electrochem. Soc., (1957), 104.
- [54] - MARTON, P., SCHLESINGER, M., J. Phys. Chem. Solids, 29, (1968), 188.
- [55] - ASPLAND, M., JONES, G.A., I.E.E.E. Trans. Magnet. U.S.A., 5, 3, (1969), 314.
- [56] - CAVALLOTTI, P., SALVAGO, G., Electrochem. Metal. Ital. 3, 3, (1968) 239.
- [57] - LUKES, R.M., PLATING, 51, (1964), 969.
- [58] - CHARLOT, G., Méthodes de la chimie analytique, Masson, (1961), 802 et 840.
- [59] - BRENNER, A., COUCH, D.E., J. Research. Nat'l. Bur. St., 44, (1950), 109.
- [60] - CARGILL, G.S., J. Appl. Phys., 41, 1, (1970), 12.
- [61] - ISENBERG, I., RUSSEL, B.R., Rev. Sc. Instr., 19, 10, (1948), 685.
- [62] - VOLGER, J., Phys. Rev., 79, (1950), 1023.
- [63] - VIARD, M., D.E.S., Université Nancy, (1965), 44.
- [64] - FLECHON, J., VIARD, M., Electronique, 79, (1968), 177.
- [65] - HUGUENIN, R., RIVIER, D., Helv. Phys. Acta., 38, 8, (1965), 900.
- [66] - DAVIES, L.W., J. Sci. Instr., 35, (1958), 111.
- [67] - LUPU, N.Z., TALLAN, N.M., Rev. Sci. Instr., 38, 11, (1967), 1958.
- [68] - Mc KINZIE, H.L., TANNHAUSER, D.S., J. Appl. Phys., 40, 12, (1969), 4954.
- [69] - LINDBERG, O., Proc. I.R.E., 40, (1952), 1414.
- [70] - HUET, P., Thèse Caen, (1960), 30.
- [71] - GOUREAUX, G., Thèse Caen, (1960), 47.
- [72] - LAVINE, J., Rev. Sci. Instr. 29, 11, (1958), 970.
- [73] - FUJIME, S., MURAKAMI, M., J. Phys. Soc. Jap. 16, 2, (1961), 183.
- [74] - COLOMBANI, A., Ann. Phys., 20, (1945), 335.
- [75] - FLECHON, J., VIARD, M., Electronique, 81, (1968), 255.
- [76] - FLECHON, J., MACHIZAUD, F., J. Chimie Phys. 7,8, (1972), 1105.

- [77] - MARTON, P., SCHLESINGER, M., J. Phys. Chem. Solids, 29, (1968), 188.
- [78] - GRAHAM, A.H., LINDSAY, R.W., J. Electrochem. Soc., 109, (1962), 1200.
- [79] - GRAHAM, A.H., LINDSAY, R.W., J. Electrochem. Soc., 112, (1965), 401.
- [80] - DIXMIER, J., Thèse Orsay, (1969).
- [81] - URAI, S., TANABE, Y., J. Métal. Finishg. Soc.Jap., 18, 11, (1967), 435.
- [82] - MACHIZAUD, F., Thèse Nancy, (1973), 55.
- [83] - KONSTANTINOW, N., Z. Anorg. allgem. Ch., 60, (1908), 405.
- [84] - HANSEN, M., Constitution of binary alloys, Mc graw Hill book Company Inc., (1958).
- [85] - KOENEMANN, J., METCALFE, A.G., Transactions, 212, 4, (1958), 571.
- [86] - RUNQUIST, S., Arkiv for Kemi, 20, (1962), 67.
- [87] - RANDIN, J.P., MAIRE, P.A., J. Electrochem. Soc. 114, (1967), 442.
- [88] - WEIBKE, F., SCHRAG, G., Z. Electrochem., 47, (1941), 222.
- [89] - TUTOVAN, V., SOROHAN, M., Thim solid films, 3, (1970), 287.
- [90] - MAEDA, H., Japan, J. Appl. Phys. 8, 7, (1969), 978.
- [91] - NEEL, L., C.R. Acad. Sc. Paris, 224, (1947), 1488.
- [92] - MICHEL, A., Phénomènes magnétiques et structure, Masson (1966) 77.
- [93] - KOTELNIKOV, H.B., MAKAROV, I., Zh. fiz. Khim. SSSR, 45, 4, (1971) 845.
- [94] - VERGNE, R., Phys. Stat. Sol., 14, (1966), 143.
- [95] - WEISS, P., FORRER, R., Ann. Phys., 12, (1929), 279.
- [96] - DON KIRKHAM, Phys. Rev. 52, (1937) 1162.
- [97] - DRIGO, A., Nuovo Cimento, 8, 7, (1951), 498.
- [98] - KITTEL, Ch. Introduction à la Phys. de l'état solide, Dunod, (1958) 328.
- [99] - ALBERT, P.A., KOVAC, Z., J. of Appl. Phys. 38, 3, (1967), 1258.
- [100] - LIVESAY, B.R., SCHEIBNER, E.J., J. Appl. Phys. 36, 10, (1965), 3240.

- [101] - HELLENTHAL, W., IEEE Trans Magnet., 4, (1968), 11.
- [102] - SZCZENIEWSKI, S., WOJTCZAK, L., Acta Phys. Polon., 36, 2, (1969) 241.
- [103] - WOJTCZAK, L., J. Phys., 30, 7, (1969), 578.
- [104] - ABBEL, R., Z. Angew. Phys., 20, (1965), 212.
- [105] - HOJGAARD JENSEN, H., NIELSEN, A., Trans. Dan. Acad. Techn. Sci., 2, (1953), 3.
- [106] - DORING, W., z. für Naturforsch, 16a, 8, (1961), 1146.
- [107] - CRITTENDEN, E.C., HOFFMANN, R.W., J. Phys. Rad., 17, (1956), 270.
- [108] - CRITTENDEN, E.C., HOFFMANN, Rev. Mod. Phys., 25, 1, (1953), 310.
- [109] - CIOBANU, G., FAZAKAS, A.B., Z. Phys., 230, 2, (1970), 132.
- [110] - FLECHON, J., MACHIZAUD, F., colloque C.N.R.S., Orsay, Sept. (1965).
- [111] - FLECHON, J., MACHIZAUD, F., C.R. Acad. Sci. Paris, 263, (1966), 1500.
- [112] - PAI, S.T., MARTON, J.P., J. Phys. Can., 27, 4, (1971), 41.
- [113] - DUWEZ, P., WILLENS, R.H., J. Appl. Phys., 36, 7, (1965), 2267.
- [114] - LE BAS, J., Thèse Rouen, (1971), 46.
- [115] - REALE, C., Phys. Letters, Netherl., 24, 3, (1967), 145.
- [116] - HANDBOOK of chemistry and Physics, 53 rd, (1972) F. 145.
- [117] - JAYADEVAIAH, T.S., Thin solids films Netherl., 4, (1970), R. 37.
- [118] - MARTON, J.P., SCHLESINGER, M., J. Electrochem. Soc. 115, 1, (1968), 16.
- [119] - LEE, W.G., Plating, 47, (1960), 288.
- [120] - GUTZEIT, G., Plating, 46, (1959), 1158.
- [121] - SCHLESINGER, M., MARTON, J.P., J. Electrochem. Soc., 40, 2, (1969), 507.
- [122] - POTTER, H.H., Proc. Phys. Soc., 49, (1937), 671.
- [123] - JAN, J.P., GYSMANN, A.M., Physica, 18, 5, (1952), 339.
- [124] - KAMERLINGH ONNES, H., BECKMANN, B., Proc. kon. Acad. Amsterdam, 15, (1913), 981.

- [125] - MAITREPIERRE, P., J. Appl. Phys., 41, 2, (1970), 498.
- [126] - SCHWALLER, R., Thèse Strasbourg, (1967), 26.
- [127] - BORRAJO, J., HERAS, J.M., Surf.Sci. Neth., 28, (1971), 132.
- [128] - KIKOIN, I.K., IGOSHEVA, Sov. Phys. JETP, 19, 1, (1964), 48.
- [129] - KOMAR, A., WOLKENSTEIN, H., Dokl. Akad. Nank. SSSR, 60, (1948), 785.
- [130] - KONDORSKI, E.I., Sov. Phys. JETP, 21, 2, (1965), 337.
- [131] - MOTT, N.F., Proc. Roy. Soc., A 153, (1936), 699.
- [132] - HASEGAWA, A., WAKOH, S., J. Phys. Soc. Jap., 20, 10, (1965), 1865.
- [133] - KASUYA, T., Prog. Theor. Phys. 16, 1, (1956), 58.
- [134] - KASUYA, T., Prog. Theor. Phys. 22, 2, (1956), 227.
- [135] - MANNARI, I., Prog. Theor. Phys. 22, 3, (1959), 335.
- [136] - GENNES, P.G., FRIEDEL, J., J. Phys. Chem. Sol., 4, (1958), 71.
- [137] - FERT, A., Thèse Orsay, (1970), 22.
- [138] - BORELIUS, G., Ann. Phys., 8, 3, (1931), 261.
- [139] - GERLACH, W., Zeits für Phys., 59, (1930), 847.
- [140] - GERLACH, W., Ann. Phys., 8, 6, (1931), 649.
- [141] - REALE, C., Rev. Rouman. Phys., 15, 10, (1970), 1139.
- [142] - COUTTS, T.J., Thin Solids films Netherl, 7, (1971), 77.
- [143] - HISHORN, J.S., J. Phys. Chem. Solids, 23, (1962), 1821.
- [144] - BOUCHER, B.Y., J. Cryst. Solids. Netherl., 7, 3, (1972), 277.
- [145] - NOGAMI, M., SEKINOBU, M., Proc. Jap. Nat. Congrès for Appl. Mechanics, 13, (1964), 572.
- [146] - FLECHON, J., VIARD, M., C.R. Ac. Sc. Paris, 266, (1968), 1279.
- [147] - SMITH, A.W., Phys. Rev., 1, (1910), 1.
- [148] - REIMER, L., Zeit. Phys., 150, (1958), 277.
- [149] - FLECHON, J., VIARD, M., J. Phys. Colloque C.2, 29, 2-3, (1968), 83.
- [150] - VAUTIER, C., J. Phys., 27, 9-10, (1966), 531.
- [151] - BUBE, R.H., Appl. Phys. Lett., 13, (1968), 136.

- [152] - BUBE, R.H., Appl. Phys. Lett., 14, (1969), 84.
- [153] - BLOUNT, G.H., BUBE, R.H., J. Appl. Phys. 41, 5, (1970), 2190.
- [154] - ANNAEV, P., ROZYEV, M., Izvest, Akad. Turkm, SSSR, Fiz. tekhn., 4, (1969), 34.
- [155] - MORITA, N., TANIYAMA, N., J. Phys. Soc. Jap., 27, 6, (1969), 1438.
- [156] - PERRIER, A., Helv. Phys. Acta., 3, (1930), 317.
- [157] - SANDFORD, E.R., EHRLICH, A.C., Phys. Rev., 123, 4, (1961), 1947.
- [158] - WEISS, P., FORRER, R., Ann. Phys., 5, (1926), 153.
- [159] - PUGH, E.M., ROSTOKER, N., Rev. Mod. Phys., 25, 1, (1953), 151.
- [160] - PUGH, E.M., Phys. Rev., 97, 3, (1955), 647.
- [161] - BEITEL, F.P., PUGH, E.M., 112, 2, (1958), 1516.
- [162] - EHRLICH, A.C., DREESEN, J.A., PUGH, E.M., Phys. Rev., 113, 2A, (1964), 407.
- [163] - LIN, S.C.H., J. Appl. Phys. , 40, 5, (1969), 2175.
- [164] - GUBANOV, A.I., Sov. Phys. sol. state, 2, (1960), 468.
- [165] - DREESEN, J.A., PUGH, E.M., Phys. Rev., 120, 4, (1960), 1218.
- [166] - SMIT, J., Physica, 21, (1955), 877.
- [167] - SMIT, J., VOLGER, J., Phys. Rev., 92, 4, (1953), 1576.
- [168] - JELLINGHAUS, W., PEDRO DEANDRES, M. Ann. der Phys. 7, 5, (1960), 187.
- [169] - VOLKENSHTEIN, N.V., FEDOROV, G.V., Sov. Phys. JETP, 35, (1959), 61.
- [170] - KIKOIN, I.K., Phys. Z. Sovjetunion, 9, (1936), 1.
- [171] - NOVOGRUDSKI, B.H., SAMOKHALOV, A., Fiz. Metallovi, vedenie, 8, 6, (1959), 834.
- [172] - SAMOKHALOV, A., FAKIDOV, A., Solid: State, Phys. 2, 3, (1960), 414.
- [173] - SMIT, J., Physica, 24, (1958), 39.
- [174] - CHRISTOPH, V., Wissensch. Z. Hochsch. Friedrich. List. Dresden, 16, 3, (1969), 68.
- [175] - RIVIER, D., Helv. Phys. Acta., 35, (1962), 262.

- [176] - FLECHON, J., VIARD, M., Colloque des systèmes amorphes, Soc. Chim. Belg. Mars 1973, à paraître.
- [177] - FLECHON, J., VIARD, M., J. Phys. 29, 10, (1968), 937.
- [178] - WANNIER, G., Phys. Rev., 72, (1947), 304.
- [179] - VARNIER, C., Thèse 3^e Cycle, NANCY, (1971), 44.

NOM DE L'ETUDIANT : VIARD Maurice

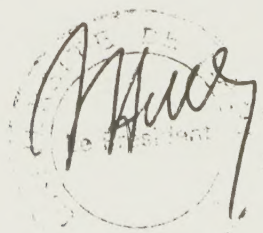
NATURE DE LA THESE : DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 10 décembre 1973

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



J.R. HELLUY

